

Gegenionenaktivität in neuartigen stäbchenförmigen
und flexiblen, verzweigten Polyelektrolyten
variabler Ladungsdichte

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Steffen Traser

aus Darmstadt

Berichterstatter: Prof. Dr. M. Rehahn

Mitberichterstatter: Prof. Dr. E. Gruber

Tag der Einreichung: 16.05.05

Tag der mündlichen Prüfung: 27.06.05

Darmstadt 2005

Meiner Familie

Diese Arbeit wurde im Zeitraum von September 2000 bis Mai 2005 unter der Leitung von Prof. Dr. M. Rehahn am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt durchgeführt.

Bei Herrn Prof. Dr. M. Rehahn möchte ich mich ganz herzlich für die interessante Themenstellung, sowie für die vielen Anregungen und motivierenden Gespräche während der gesamten Arbeit bedanken.

Patrick Wittmeyer danke ich für die sehr gute Zusammenarbeit während der gesamten Studien- und Promotionszeit in Darmstadt.

Bei Christoph Brinkmann und Kalle Priestersbach möchte ich mich für die analytischen GPC-Messungen bedanken. Karsten Rohde gilt mein Dank für die MALDI-Massenspektrometrischen Untersuchungen.

Der gesamten NMR-Abteilung des Clemens-Schöpf-Instituts für Organische Chemie und Biochemie, besonders Herrn Runzheimer, möchte ich für die schnelle Durchführung der Messungen sowie den ein oder anderen Ratschlag danken.

Mein Dank gilt auch Mushtaq Patel am Institut für Makromolekulare Chemie in Karlsruhe der mir bei der membranosmetrischen Messung in Karlsruhe eine große Hilfe war.

Ich möchte mich weiterhin bei allen Mitarbeitern des Arbeitskreises auf der Lichtwiese als auch der Abteilung Chemie sowie Analytik am DKI für das tolle Arbeitsklima und die zahlreichen Diskussionen bedanken.

Patrick Wittmeyer, Michael Preuß, Julia Kubasch, Stefan Tockner und meiner Mutter danke ich für die Durchsicht dieser Arbeit.

Zum Schluss möchte ich meiner Frau Birgit meinen ganz besonderen Dank aussprechen, die mich während der Doktorarbeit, vor allem in schwierigen Momenten, immer nach besten Kräften unterstützt hat.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Polyelektrolyte.....	1
1.2	Kettensteife Polyelektrolyte	5
1.3	Precursor-Route zur Synthese von PPP-Polyelektrolyten	8
2	Aufgabenstellung	17
3	Synthesestrategie.....	18
4	Synthese und Charakterisierung der PPP-Polyelektrolyte	21
4.1	Monomersynthesen	21
4.1.1	Darstellung des 1,4-Dibrombenzol-Derivates 39a(α)	21
4.1.2	Darstellung der 1,4-Dibrombenzol-Derivate 39b(α-γ)	22
4.1.3	Darstellung des 1,4-Dibrombenzol-Derivates 39c(α)	31
4.1.4	Darstellung der Diboronsäuren 61 und 64 und deren zyklischer Ester 62 und 65	32
4.2	Polymersynthesen	32
4.2.1	Palladium-katalysierte Polykondensation (Suzuki-Kupplung).....	32
4.2.2	Der Katalysezyklus	33
4.2.3	Syntheseoptimierung mit Hilfe der Modellpolymere 66a(α) , 67a(α) , 66b(α) und 67b(α)	34
4.2.4	Darstellung der Precursor-Polymere 66b(β,γ) , 67b(β) , 66c(α) und 67c(α)	49
4.2.5	Nickel(0)-katalysierte dehalogenierende Polykondensation (Yamamoto-Kupplung).....	57
4.2.6	Darstellung der Precursor-Polymere 72b(β) und 72b(γ)	59
4.3	Löslichkeit der Modell- und Precursorpolymere.....	63
4.4	Polymeranalogue Umsetzungen (Quaternisierung)	64
4.4.1	Quaternisierung der Modellverbindung 73	64
4.4.2	Darstellung der PPP-Polyelektrolyte 76b(β) , 77b(β) und 76c(α)	70
5	Charakterisierung und polymeranalogue Umsetzungen von Polyethylenimin.....	76
5.1	Polyethylenimin.....	76
5.2	Charakterisierung der kommerziellen Polyethylenimine	78
5.2.1	NMR-Spektroskopie	78
5.3	Polymeranalogue Umsetzungen der Polyethylenimine.....	83
5.3.1	Ethoxylierung der Polyethylenimine	83
5.3.2	Quaternisierung der diethoxymethyl-substituierten Polyethylenimine.....	86
5.3.3	Direkte Quaternisierung der Polyethylenimine.....	90

6	Theoretischer Teil	95
6.1	Gegenionenverteilung in Polyelektrolytlösungen.....	95
6.1.1	Poisson-Boltzmann-Gleichung und Debye-Hückel-Näherung.....	95
6.1.2	Das Zellmodell.....	98
6.1.3	Gegenionenkondensation.....	100
6.1.4	Der osmotische Koeffizient	103
6.2	Säure-Base-Eigenschaften von schwachen Polyelektrolyten	106
6.2.1	Monosäurige Basen	106
6.2.2	Polyethylenimin.....	109
6.3	Untersuchungsmethoden	116
6.3.1	Potentiometrische pH-Messungen mit einer Glaselektrode.....	116
6.3.2	Untersuchung der Gegenionenkondensation mit Hilfe einer ionenselektiven Elektrode.....	117
6.3.3	Dampfdruckosmometrie	120
6.3.3.1	Dampfdruckosmometrie als Bestimmungsmethode des zahlenmittleren Molekulargewichts M_n	120
6.3.3.2	Dampfdruckosmometrie als Untersuchungsmethode der Gegenionenkondensation.....	121
6.3.4	Membranosmometrie als Untersuchungsmethode der Gegenionenkondensation .	122
7	Untersuchung der Polyelektrolyt-Eigenschaften.....	125
7.1	Untersuchung des Säure-Base-Gleichgewichts der Polyethylenimine	125
7.2	Diskussion der Polybase-Eigenschaften	134
7.3	Untersuchungen zur Gegenionenaktivität mittels ionenselektiver Bromid- Elektroden	141
7.4	Untersuchung der Gegenionenkondensation mittels Dampfdruckosmometrie.....	148
7.4.1	Untersuchung der Gegenionenkondensation an den Polyethylenimininen 84 , 85 und 91d	149
7.4.2	Untersuchung der Gegenionenkondensation am quaternisierten Polyethylenimin 95	161
7.4.3	Untersuchung der Gegenionenkondensation am kettensteifen Precursor-Polymer 71	163
7.4.4	Untersuchung der Gegenionenkondensation am kettensteifen Polyelektrolyten 101	165
7.5	Untersuchung der Gegenionenkondensation mittels Membranosmometrie	168
7.6	Diskussion der Messergebnisse	171
7.6.1	Fehlerdiskussion	171
7.6.1.1	Messungen mittels ionenselektiver Elektrode	171
7.6.1.2	Messungen mit Dampfdruckosmometrie.....	172
7.6.1.3	Messungen mit Membranosmometrie.....	172
7.6.2	Vergleich mit der Theorie und mit Literaturdaten.....	173

8	Zusammenfassung	183
9	Experimenteller Teil	185
9.1	Allgemeine Bemerkungen zur Synthese und Aufarbeitung.....	185
9.2	Monomersynthesen	187
9.3	Katalysatorsynthesen.....	201
9.4	Polymersynthesen	202
9.5	Polymeranalogue Umsetzungen	213
9.6	Polymeranalogue Reaktionen am Polyethylenimin	216
9.7	Massenspektrometrie.....	222
9.8	Gelpermeationschromatographie (GPC).....	222
9.9	Potentiometrische Titrationsen	223
9.10	Dampfdruckosmometrie.....	223
9.11	Membranosmometrie	224
10	Literaturverzeichnis	225

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole

A	Wechselwirkungsenergie
a	Aktivität
a_P	Radius des Makroions im <i>Poisson-Boltzmann</i> -Zellmodell
b	axialer Ladungsabstand auf der Polyelektrolytkette
B	Base
BH^+	konjugierte Säure
c_{app}	scheinbare Bromidionenkonzentration, bestimmt aus Aktivitätsmessung durch Kalibration
c_{Br^-}	tatsächliche Konzentration an Bromidionen
c_N	Konzentration an Stickstoffatomen
c_{NaBr}	Konzentration an Natriumbromid
c_P	Polyelektrolyt-Konzentration (Stoffmenge der Ketten pro Volumen)
d	Anzahl an benachbarten, geladenen Gruppen pro Makromolekül
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
e	Elementarladung, $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
eq	Äquivalente
E	elektrochemisches Potential
E^0	Standardpotential der Messkette
Et	Ethyl
F	<i>Faraday</i> -Konstante
f_ξ	<i>Manning</i> -Fraktion (Bruchteil der kondensierten Gegenionen)
g	Erdbeschleunigung, $g = 9,81 \text{ ms}^{-2}$
G_{el}	freie elektrostatische Energie
h	Höhe der Wassersäule im Membranosmometer
I	Ionenstärke
k_B	<i>Boltzmann</i> -Konstante, $k_B = 1,380 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$
K_B	Basenkonstante / Ionisationskonstante in Wasser
k_E	Korrekturterm
K_E	Zellkonstante
K_S	Säurekonstante / Ionisationskonstante in Wasser
l_B	<i>Bjerrum</i> -Länge
M	Molarität [mol/L]
M_m	Molekulargewicht der Wiederholungseinheit
M_n	zahlenmittleres Molekulargewicht
M_w	gewichtsmittleres Molekulargewicht
n	Anzahl der Wiederholungseinheiten
n	Konstante aus der erweiterten <i>Henderson-Hasselbalch</i> -Gleichung

n_a	Anzahl von Aminogruppen pro Volumeneinheit
n_c	Anzahl von Gegenionen pro Volumeneinheit
$n_i(r)$	Ionendichte
n_i^0	Konzentration der Ionensorte i
n_p	Anzahl von Polymermolekülen pro Volumeneinheit
n_s	Anzahl von freien Säuremolekülen pro Volumeneinheit
N_A	Avogadro-Konstante, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ JK}^{-1}$
N	Teilchenzahl
N_g	Gesamtzahl von Teilchen pro Volumeneinheit
N_i	mittlere Teilchendichte der Ionenart
N_k	Anzahl omotisch aktiver Gegenionen pro Volumeneinheit
N_t	Anzahl aktiver Teilchen in der Lösung pro Volumeneinheit
Ph	Phenyl
pH	negativer dekadischer Logarithmus der H^+ -Konzentration
$\text{p}K_0$	intrinsische Ionisationskonstante bei einem Protonierungsgrad von $\alpha = 0$
$\text{p}K_{app}$	mit <i>Henderson-Hasselbalch</i> ermittelter apparenter $\text{p}K_S$ -Wert
$\text{p}K_S$	negativer dekadischer Logarithmus der Säurekonstanten in Wasser
$\Delta \text{p}K$	Abweichung von intrinsischer Ionisationskonstante $\text{p}K_0$ zu jedem Zeitpunkt der Titration
P	Anzahl an ionisierbaren Gruppen pro Makromolekül
PD	Polydispersität $PD = M_w / M_n$
P_n	zahlenmittlerer Polymerisationsgrad
$p\text{-tol}$	<i>para</i> -Tolyl
R	universelle Gaskonstante, $R = 8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
R_0	Radius der Zylinderzelle im <i>Poisson-Boltzmann</i> -Zellmodell
T	thermodynamische Temperatur
U	Umsatz
THF	Tetrahydrofuran
Ts	<i>p</i> -Toluolsulfonat
V	Volumen
x	Fraktion von ionisierten Gruppen in Form von Dubletts
X^-	Halogenidion
y	Ethoxylierungsgrad
z_i	Valenz der Ionensorte i
α	Protonierungsgrad
α^*	Quaternisierungsgrad
β	Neutralisationsgrad
γ	Aktivitätskoeffizient
γ_{app}	Aktivitätskoeffizient der freien, nicht kondensierten Bromidionen

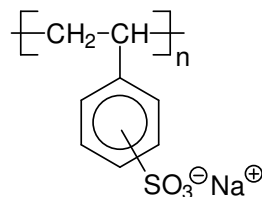
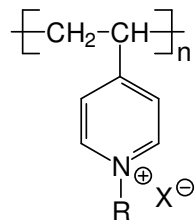
γ_{Br^-}	Aktivitätskoeffizient aller Bromidionen
$\gamma_{Br^-}^*$	experimentell ermittelter Aktivitätskoeffizient: $\gamma_{Br^-}^* = c_{app} / c_{Br^-}$
γ_{NaBr}	Aktivitätskoeffizient der Bromidionen von Natriumbromid ($\gamma_{NaBr} \approx 1$)
γ_P	Aktivitätskoeffizient der Bromidgegenionen des Polyelektrolyts ohne Natriumbromid-Fremdionen
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante des Vakuums, $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^{-2} \text{ m}^{-1}$
ϵ_r	relative Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels
ν	Anzahl der Stickstoffatome pro Wiederholungseinheit
κ	Abschirmkonstante
λ_D	Debye-Länge
ξ	Ladungsparameter
ξ_{eff}	effektiver Ladungsparameter
Π	osmotischer Druck
Π_{id}	idealer osmotischer Druck
Π_P	osmotischer Druck der Polyelektrolytlösung
Π_S	osmotischer Druck des monovalenten Salzes
$\rho(r)$	Ladungsdichteverteilung
ν	Anzahl der dissoziierten Gruppen pro Polyelektrolytmolekül
Φ_1, Φ_2	Koeffizienten aus der Reihenentwicklung der apparenten Ionisationskonstanten von Mandel
ϕ	osmotischer Koeffizient
ρ_s	Dichte der Polymerlösung
ψ	elektrostatisches Potential
∇	Nabla-Operator

1 Einleitung

1.1 Polyelektrolyte

Der Begriff „Polyelektrolyte“ definiert eine Klasse makromolekularer Verbindungen, die eine große Anzahl ionisch dissozierbarer Gruppen tragen. In polaren Solventien, wie z. B. Wasser, dissoziieren diese in hochgeladene Polyionen und eine der Ladung der Polymerkette entsprechende Zahl entgegengesetzt geladener, niedermolekularer Gegenionen^{1,2,3}. Hierbei unterscheidet man zwischen anionischen und kationischen Polyelektrolyten, je nachdem, ob das Polyion positive oder negative Ladungen trägt. Des Weiteren differenziert man Polyelektrolyte nach ihrem Dissoziationsverhalten. Starke Polyelektrolyte, wie z. B. Natrium-Polystyrolsulfonat oder quaternisiertes Poly(4-vinylpyridin) (Abbildung 1.1), liegen in wässriger Lösung unabhängig vom pH-Wert der Lösung vollständig dissoziiert vor. Schwache Polyelektrolyte, wie z. B. Polyethylenimin oder Polyacrylsäure, treten hingegen in wässriger Lösung in unterschiedlich stark geladener Form auf, wobei die Lage des Dissoziations-Assoziations-Gleichgewichts vom pH-Wert der Lösung abhängt² (Abbildung 1.1).

Starke Polyelektrolyte



Schwache Polyelektrolyte

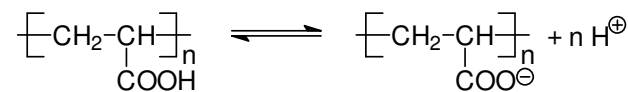
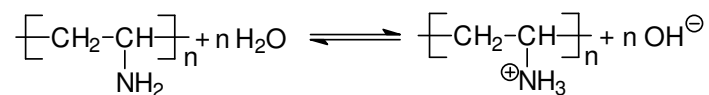
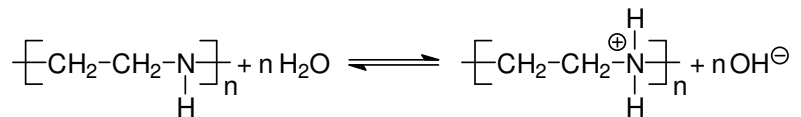


Abbildung 1.1: Starke Polyelektrolyte: Chemische Struktur von kationischem quaternisiertem Poly(4-vinylpyridin) (oben) und anionischem Natrium-Polystyrolsulfonat (unten); **Schwache Polyelektrolyte:** Dissoziations-Assoziations-Gleichgewichte von kationischem Polyethylenimin (oben) und Polyvinylamin (mitte) bzw. anionischer Polyacrylsäure (unten)

Außerdem kann bei Polyelektrolyten, wie z. B. beim Polyethylenimin, die ladungstragende Gruppe Bestandteil des Polymerrückgrats sein (integraler Typ)² oder aber in Form einer Seitengruppe variabler Größe an der Polymerkette angebracht sein (pendant Typ)². Ein Beispiel für letztere stellt das Polyvinylamin dar. Einen speziellen Fall der Polyelektrolyte stellen die sogenannten „Polyampholyte“ dar, die je nach pH-Wert der Lösung kationische oder anionische Ladungen besitzen. Am sogenannten „isoelektrischen Punkt“ existiert keine freie Nettoladung am Makromolekül. Ein typischer Polyampholyt ist in Abbildung 1.2 dargestellt.

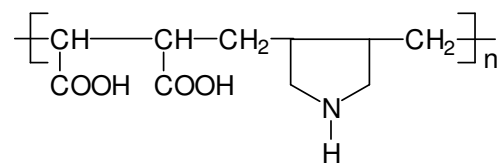


Abbildung 1.2: Chemische Struktur eines Maleinsäure-Diallylamin-Copolymers²

Aufgrund der Kombination von typischen Eigenschaften makromolekularer Verbindungen mit langreichweitigen elektrostatischen Wechselwirkungen spielen die Polyelektrolyte sowohl in natürlichen Prozessen als auch für industrielle Anwendungen eine entscheidende Rolle. Im lebenden Organismus übernehmen biogene Polyelektrolyte, z. B. in Form der Nucleinsäuren^{4,5} (DNA, RNA), die Aufgabe des Trägers der Erbinformation. Als Proteine erfüllen sie wichtige Funktionen im Stoffwechselprozess. Die industrielle Anwendung synthetischer und natürlicher Polyelektrolyte ist sehr vielseitig. So werden sie z. B. zur Oberflächenveredelung von Textilien und Papier, zur Flokkulation und Schlammentwässerung in der Abwasserreinigung oder als Ionentauscher zur Meerwasserentsalzung eingesetzt^{1,2}. Des Weiteren finden sie Anwendung in der Pharma- und Kosmetikindustrie, als Superabsorber in Hygieneartikeln und als Dispergierhilfsmittel in Farben, Lacken und anorganischen Ton-Suspensionen^{1,2,3,6}. Trotz ihrer großen Bedeutung und der damit verbundenen intensiven Polyelektrolyt-Forschung konnte bis heute noch kein umfassendes Verständnis der Eigenschaften dieser ionischen Makromoleküle entwickelt werden^{7,8}. Ein schwerwiegendes Problem stellt insbesondere das Verständnis der Lösungseigenschaften dieser Substanzklasse dar⁹. Diese unterscheiden sich aufgrund der Ladungen und der daraus resultierenden elektrostatischen Wechselwirkungen drastisch von denen neutraler Polymere. Um ein quantitatives Verständnis ihrer Eigenschaften in Lösung zu gewinnen, müssen intra- und intermolekulare Coulomb-Wechselwirkungen, osmotische und konformative Effekte berücksichtigt werden. Die Stärke der Coulomb-Wechselwirkungen wird u. a. von der Dichte der Ladungen auf der Polymerkette bestimmt. Während diese bei starken Polyelektrolyten strukturell vorgegeben ist, kann die Ladungsdichte und damit die Stärke des Polyelektrolytcharakters bei Lösungen schwacher Polyelektrolyte durch eine Variation des pH-Wertes beliebig eingestellt werden. Außerdem hängen die

Stärke und Reichweite der elektrostatischen Kräfte sehr stark von der Ionenstärke der Lösung ab: Bei einer Abnahme der Ionenstärke kommt es durch die an den Polymerketten fixierten Ladungen aufgrund der Vergrößerung der Debye-Länge zu einer immer weitreichenderen intermolekularen elektrostatischen Abstoßung der Makromoleküle untereinander. Im Falle flexibler Polyelektrolyte verursachen zusätzliche intramolekulare elektrostatische Wechselwirkungen eine Abstoßung der Kettensegmente: Verringert man die Ionenstärke, diffundieren die Gegenionen zunehmend aus dem Bereich des solvatisierten Polymerknäuels in die umgebende Lösung. Dies führt zu einer Aufweitung der Polymerknäuel aufgrund der Erhöhung der intramolekularen Coulomb-Abstoßung der geladenen Gruppen^{1,10} bis hin zur weitgehenden Streckung der Kettensegmente (Abbildung 1.3).

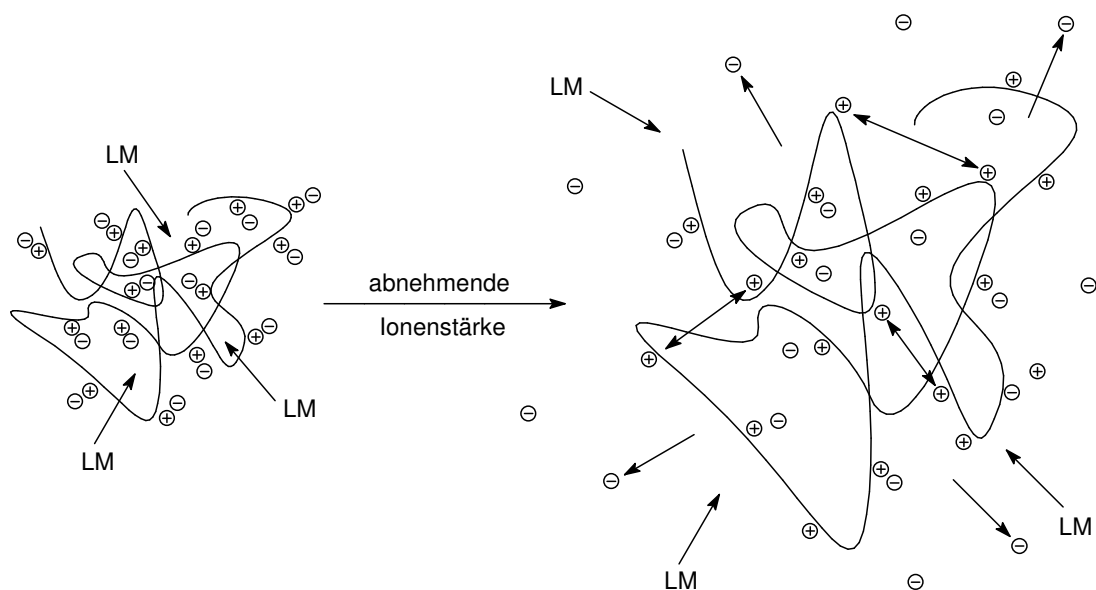


Abbildung 1.3: Knäelaufweitung eines gelösten kationischen Polyelektrolyten beim Absenken der Ionenstärke durch zunehmende intramolekulare Coulomb-Wechselwirkung (sowie osmotische Effekte)

Bei einer starken Erhöhung der Ionenstärke verhalten sich die Polyelektrolyte hingegen, aufgrund der immer stärkeren Abschirmung der Ladungen auf der Kette und der daraus resultierenden schwächeren intra- und intermolekularen Coulomb-Wechselwirkungen, annähernd wie ungeladene Polymere.

Der hier nur vereinfacht beschriebene „Knäuel-Stäbchen-Übergang“, der durch eine Erhöhung der Ladungsdichte oder Erniedrigung der Ionenstärke der Lösung hervorgerufen wird, wurde von zahlreichen theoretisch arbeitenden Gruppen^{11,12} mit Hilfe von Computersimulationen untersucht. Hierbei treten neben Knäuelstrukturen und gestreckten Konformationen noch eine Vielzahl anderer Kettenkonformationen (Sekundärstrukturen)¹³ auf. So findet man z. B. bei der Polyacrylsäure im Übergangsbereich zwischen Knäuel und der gestreckten Form sogenannte „Perlenkettenstrukturen“¹⁴. Ursache für die experimentell bestätigte Vielfalt von Kettenkonformationen ist, dass das Wasser in den meisten Fällen

ein schlechtes Lösungsmittel für das Polymer-Rückgrat darstellt. Die unterschiedlichen Konformationen ergeben sich somit durch das wechselseitige Zusammenspiel aus elektrostatischen und Polymer-Solvens-Wechselwirkungen. Wie nun die konformativen Änderungen einerseits und die intermolekularen elektrostatischen Wechselwirkungen andererseits quantitativ das Verhalten der Polyelektrolyte in Lösung beeinflussen, war zentraler Gegenstand zahlreicher experimenteller Untersuchungen in der Vergangenheit. Neben Viskositätsmessungen¹⁵ und Leitfähigkeitsmessungen^{16,17} sowie Licht^{7,18}- und Röntgenstreuung¹⁹ wurde insbesondere auf osmotrische Methoden^{20,21,22} zurückgegriffen. Diese bieten sich besonders an, da die Lösung eines in Wasser vollständig dissoziierten Polyelektrolyten aufgrund der hohen Ladungsdichte auf dem Polyion eine große Abweichung vom idealen Verhalten zeigt: Das durch die hohe Ladungsdichte am Polyelektrolyten hervorgerufene elektrostatische Feld bewirkt starke Wechselwirkungen zwischen den hochgeladenen Polyionen und den entgegengesetzt geladenen mobilen Gegenionen. Misst man den osmotischen Druck selbst sehr verdünnter Polyelektrolytlösung, so stellt man einen erheblich geringeren Druck fest, als man vor dem Hintergrund der chemischen Konstitution des Polyelektrolyten für eine ideale Lösung berechnet. Diese Abweichung von der Idealität wird mit der sogenannten Gegenionenkondensation erklärt. Schon seit den ersten Messungen des osmotischen Drucks wässriger Lösungen von Polyacrylsäure durch Kern^{23,24} ist nämlich bekannt, dass die Abweichungen vom idealen Verhalten eindeutig auf den Einfluss des elektrostatischen Feldes am Ort der Polyionen zurückgeführt werden können. Bisher war es jedoch noch nicht möglich, die Messdaten von wässrigen Polyelektrolytlösungen mit molekularen Parametern der Polyionen zu korrelieren und damit eine quantitative Beschreibung des Lösungsverhaltens dieser Substanzklasse vorzunehmen. Der Grund hierfür liegt in der Abhängigkeit der experimentell zugänglichen Observablen sowohl von der Konformation des Polyions als auch von den elektrostatischen Wechselwirkungen der Polyionen untereinander. Das Hauptproblem ist dabei, dass eine Separierung der jeweiligen Beiträge zu den makroskopischen Messgrößen bei flexiblen Polyelektrolyten nicht präzise möglich ist.

1.2 Kettensteife Polyelektrolyte

Steifkettige, intrinsisch stäbchenförmige Polyelektrolyte unterliegen, bedingt durch ihre chemische Konstitution, im Idealfall keiner Änderung der Konformation bei einer Variation der Ionenstärke ihres Lösungsmediums. Damit können alle in Lösung beobachteten Effekte ausschließlich auf zwischenmolekulare Coulomb-Wechselwirkungen zurückgeführt werden. Daher stellen konformativ starre, stäbchenförmige Polyelektrolyte wertvolle Modellsysteme zur Entwicklung eines umfassenderen theoretischen Verständnisses des Verhaltens von Polyelektrolyten in Lösung dar. Sie sollten helfen, auch das Lösungsverhalten von konventionellen, flexiblen Polyelektrolyten besser zu verstehen und theoretische Modelle zu deren Beschreibung zu entwickeln.

Einzig verfügbare Vertreter dieser Substanzklasse waren lange Zeit Biopolymere, wie z. B. die DNA^{4,5,25}, Xanthan^{26,27} sowie Ferredoxin²⁸ oder das Tabak-Mosaik-Virus²⁹. Die stäbchenförmige Gestalt aller dieser Systeme kommt durch eine Überstrukturbildung zustande. Untersuchungen an diesen stäbchenartigen Systemen sind allerdings nur begrenzt möglich, da sie bei geringer Ionenstärke sowie hohen Temperaturen denaturieren und damit die Sekundärstruktur, welche die Stäbchengestalt bewirkt, zerstört wird³⁰. Bei der DNA, die unter physiologischen Bedingungen als Doppelhelix vorliegt, ist in Abhängigkeit vom Lösungsmittel und der Temperatur ein Übergang von der Doppel- in die Einfachhelix³¹ bis hin zur vollständigen Zerstörung der Stäbchengestalt³² zu beobachten. Des Weiteren bildet z.B. Xanthan²⁷ bei hoher Ionenstärke Aggregate aus. Ein weiterer Nachteil dieser Biomakromoleküle ist darin zu sehen, dass eine chemische Modifizierung unter Erhalt der Stäbchengestalt kaum realisierbar ist. Diese Einschränkungen führten schon in der Vergangenheit zu verstärkten Bemühungen, intrinsisch kettensteife, thermisch und chemisch stabile und vor allem in Wasser lösliche Polyelektrolyte zu synthetisieren.

Erste Untersuchungen auf dem Gebiet der synthetischen kettensteifen Polyelektrolyte stellen Arbeiten von Berry und Coautoren³³ an den neutralen, heterocyclischen Polyaromaten Poly(*p*-phenylen-*cis*-benzobisoxazol) und Poly(*p*-phenylen-*trans*-benzobisthiazol) durch Lösen in starken, wasserfreien Säuren (Schwefelsäure, Chlor- und Methansulfonsäure) dar. Die zuvor neutralen, unlöslichen Makromoleküle gehen durch Protonierung der Imin-Stickstoffatome in die löslichen Polyelektrolyte **1** und **2** (Abbildung 4.1) über.

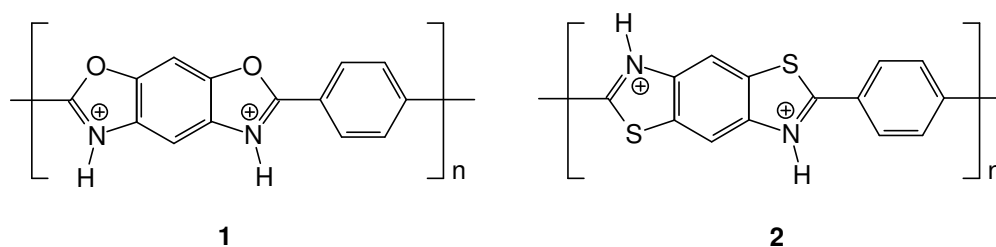


Abbildung 1.4: Protonierte Form der kettensteifen Polymere Poly(*p*-phenylen-*cis*-benzobisoxazol) **1**^{33,34} und Poly(*p*-phenylen-*trans*-benzobisthiazol) **2**³³

Die Ursache für die schlechte Löslichkeit der kettensteifen Systeme liegt generell in der Starrheit und Formanisotropie der Moleküle verankert. Im Gegensatz zu konventionellen Polymeren, die aufgrund ihrer flexiblen Hauptketten in Lösung eine Vielzahl von Konformationen einnehmen können und bei denen der Gewinn an Konformationsentropie die treibende Kraft bei Löse- und Schmelzvorgängen darstellt, behalten die kettensteifen stäbchenförmigen Polymere in jedem Aggregatzustand ihre ausgestreckte Gestalt näherungsweise bei³⁴. Dies hat zur Folge, dass beim Übergang vom Festkörper in die Lösung kaum ein Entropiegewinn aus Konformationsänderungen resultieren kann. Die treibende Kraft für die Löslichkeit der Polyelektrolyte **1** und **2** im Vergleich zur ungeladenen Form ergibt sich daher allein durch die repulsiven Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Makroionen und dem Entropiegewinn durch die Freisetzung der Gegenionen, so dass die geringe Konformationsentropie kompensiert werden kann.

Die Untersuchung der Lösungseigenschaften der protonierten Makromoleküle **1** und **2** erwies sich trotz Löslichkeit als äußerst problematisch. So führt die Zusammenlagerung der Polymerketten zu Aggregaten und eine tatsächlich vorliegende Semiflexibilität der Polyelektrolyte zu einer Verfälschung der Messergebnisse. Diese wurde erst später von Roitman *et al.* festgestellt. Aufgrund der Unlöslichkeit der ungeladenen Form von **1** bzw. **2** war darüber hinaus eine Untersuchung der molekularen Parameter, wie z. B. des Polymerisationsgrades, äußerst schwierig.

Anfang der 90-er Jahre gelang es dann einigen Arbeitsgruppen^{35,36,37,38}, anionische kettensteife Polyelektrolyte mit variabler Ladungsdichte, wie beispielsweise das Poly(*p*-phenylen-*trans*-benzobisthiazol) **3** oder das Poly(*p*-phenylen-benzobisdiazol) **4**, zu synthetisieren (Abbildung 1.5). Diese weisen eine erheblich bessere Löslichkeit als die Polyelektrolyte **1** und **2** auf, da sie von vornherein mit geladenen Sulfonatgruppen versehen sind und somit nicht mehr protoniert werden müssen. Außer durch elektrostatische Abstoßung wird die verbesserte Löslichkeit gegenüber **1** und **2** durch die Störung der Kristallordnung durch die lateralen Sulfonsäuregruppen hervorgerufen³⁹. Neben der Löslichkeit in stark polaren organischen Solventien löst sich **4** aufgrund seiner hohen Ladungsdichte auf der Polymerkette und des flexiblen Spacers zwischen Polymerrückgrat und Sulfonatgruppe auch in Wasser.

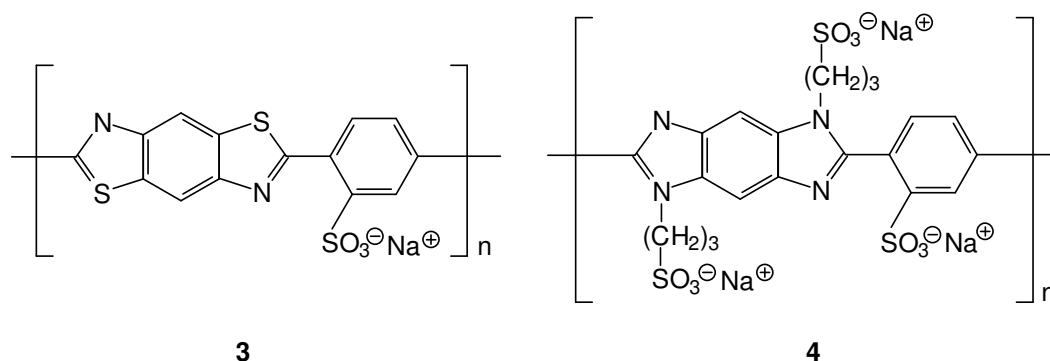
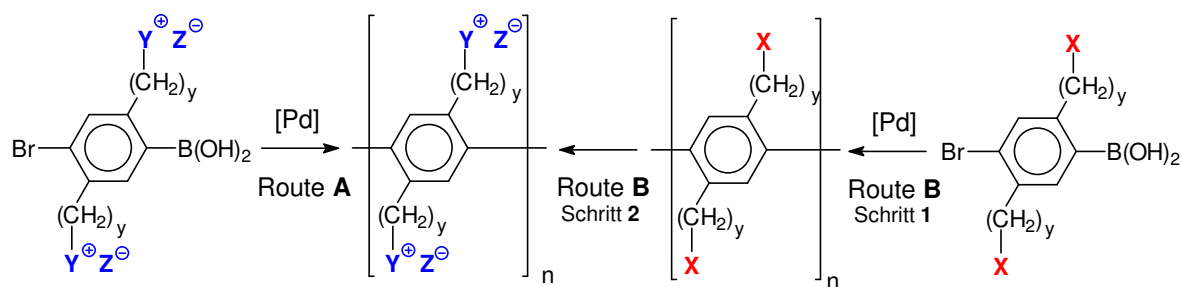


Abbildung 1.5: Kettensteife Polyelektrolyte **3** und **4**³⁵⁻³⁸

Parallel zur Darstellung der oben aufgeführten Polyelektrolyte gelang die Synthese weiterer löslicher, stäbchenförmiger Polymere auf der Basis des Poly(*p*-phenylen)s (PPP), welches - wie **1-4** - über eine strukturinhärente Kettensteifigkeit verfügt und sowohl thermisch als auch chemisch sehr stabil ist. Der entscheidende Durchbruch gelang Rehahn, Schlüter und Wegner^{40,41,42,43,44} mittels einer Übergangsmetall-katalysierten Polykondensation von Benzol-Derivaten mit Brom- und/oder Boronsäure-Funktionalitäten (Suzuki-Kupplung) in einem heterogenen Gemisch aus wässriger Base und einem organischen Lösungsmittel. Die synthetisierten Polymere zeichneten sich durch hohe Polymerisationsgrade aus, ohne konstitutionelle Defekte aufzuweisen. Die Löslichkeit der Makromoleküle wurde durch das Anheften von flexiblen Alkylseitenketten an das steife Polymerrückgrat gewährleistet. Die Seitenketten wirken hierbei wie ein mit dem Polymeren fest verbundenes Lösungsmittel, welches sowohl die Wechselwirkungen zwischen den Hauptketten verringert als auch zu einer verstärkten Entropiezunahme beim Lösen führt^{45,46}. Ein weiterer Vorteil der Suzuki-Kupplungsreaktion ist, dass neben den alkylsubstituierten Monomeren auch andere funktionelle Gruppen wie Ether, Ester oder Carbonsäuren zugegen sein können, ohne das Polymerwachstum zu stören^{47,48,49,50,51}. Auf Grund dessen bot sich die Kombination der Suzuki-Kupplung mit dem Konzept der löslichkeitsvermittelnden Seitenketten auch für die Entwicklung einer Synthesestrategie zur Herstellung neuartiger, kettensteifer PPP-Polyelektrolyte an.

Bei der Darstellung von Polyelektrolyten auf der Basis des Poly(*p*-phenylen)s über die Suzuki-Kupplung wird grundsätzlich zwischen zwei Synthesestrategien unterschieden (Schema 1.1).

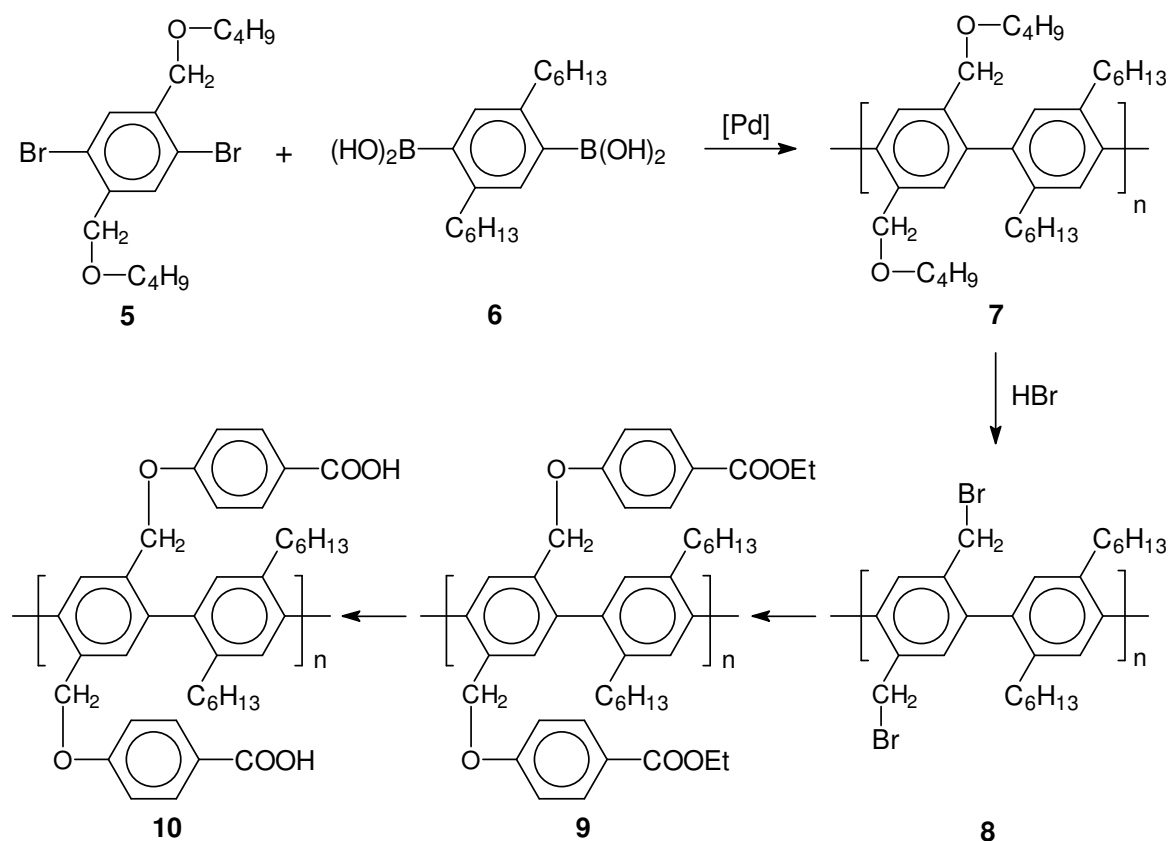


Schema 1.1: Darstellung von kettensteifen PPP-Polyelektrolyten über direkte Synthese (Route A) oder die Precursor-Route (Route B1+B2)

In Route A werden die Zielpolyelektrolyte direkt aus der Polymersynthese erhalten. Die gewünschten Elektrolytfunktionalitäten (z. B. Sulfonat- oder Carbonsäuregruppen) können als solche über die Monomere in Form lateraler Substituenten eingeführt werden^{50,52}. Die Nachteile dieser Methode sind einerseits die eventuell unzureichende Beständigkeit der Seitengruppen unter den Bedingungen der Polykondensation, andererseits die erschwerte polymeranalytische Charakterisierung der geladenen Polymere⁵¹. Aus diesen Gründen erfolgt die Synthese von PPP-Polyelektrolyten oft über sogenannte Precursor-Routen (Route B). Der Vorteil dieser Vorgehensweise liegt darin, dass zunächst ein ungeladenes PPP-Derivat, das Precursorpolymer, hergestellt wird (Schritt 1). Dieses kann mit Hilfe der konventionellen Polymeranalytik, wie z. B. Kernresonanzspektroskopie, Osmometrie, Viskosimetrie oder Lichtstreuung, problemlos charakterisiert werden. Erst im Anschluss an die Charakterisierung erfolgt dann die möglichst selektive und vollständige polymeranaloge Umsetzung des Precursor-Polymeren in den gewünschten Polyelektrolyten (Schritt 2). Somit können umfassend charakterisierte Polyelektrolyte erhalten werden, auch wenn deren Elektrolytfunktionalitäten unter den Bedingungen der Pd-katalysierten Polykondensation nicht beständig wären^{48,51,53,54,55,56}.

1.3 Precursor-Route zur Synthese von PPP-Polyelektrolyten

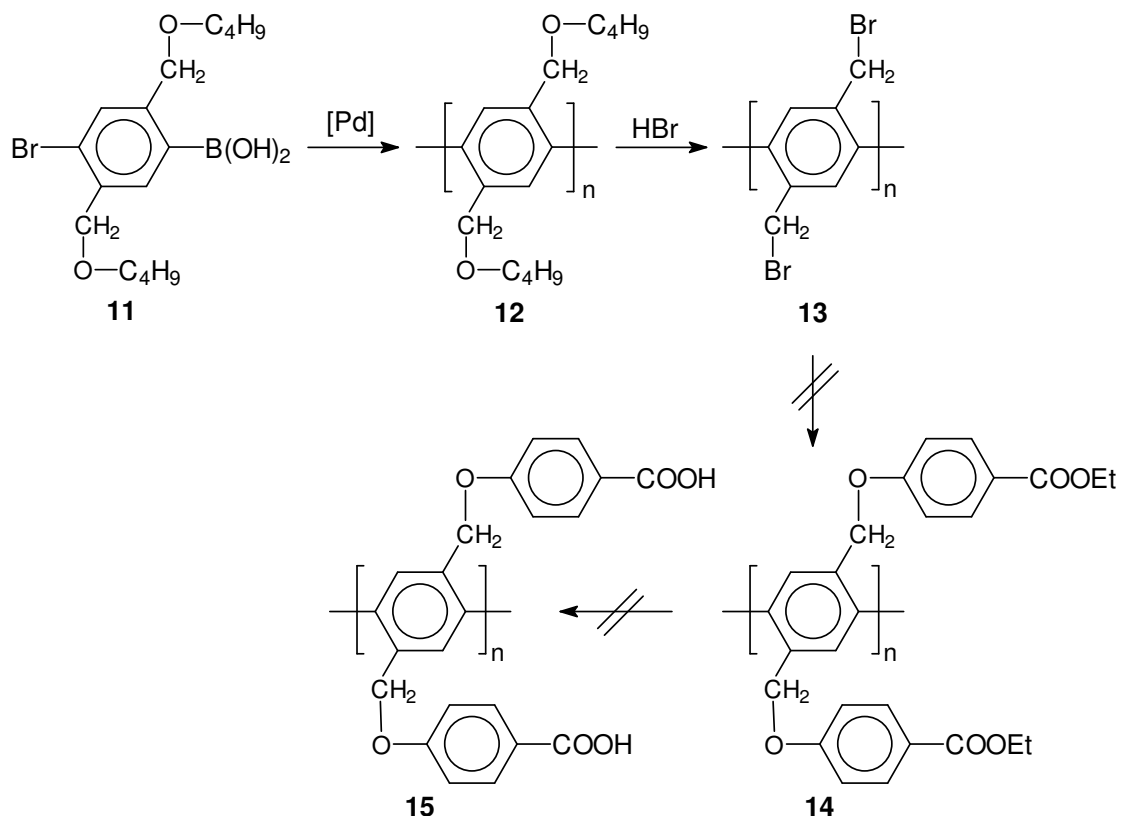
Unter Nutzung der Precursor-Strategie gelang Rau und Rehahn^{48,53,54} eine der ersten Polyelektrolyt-Synthesen auf Basis des Poly(*p*-phenylen)s (Schema 1.2).



Schema 1.2

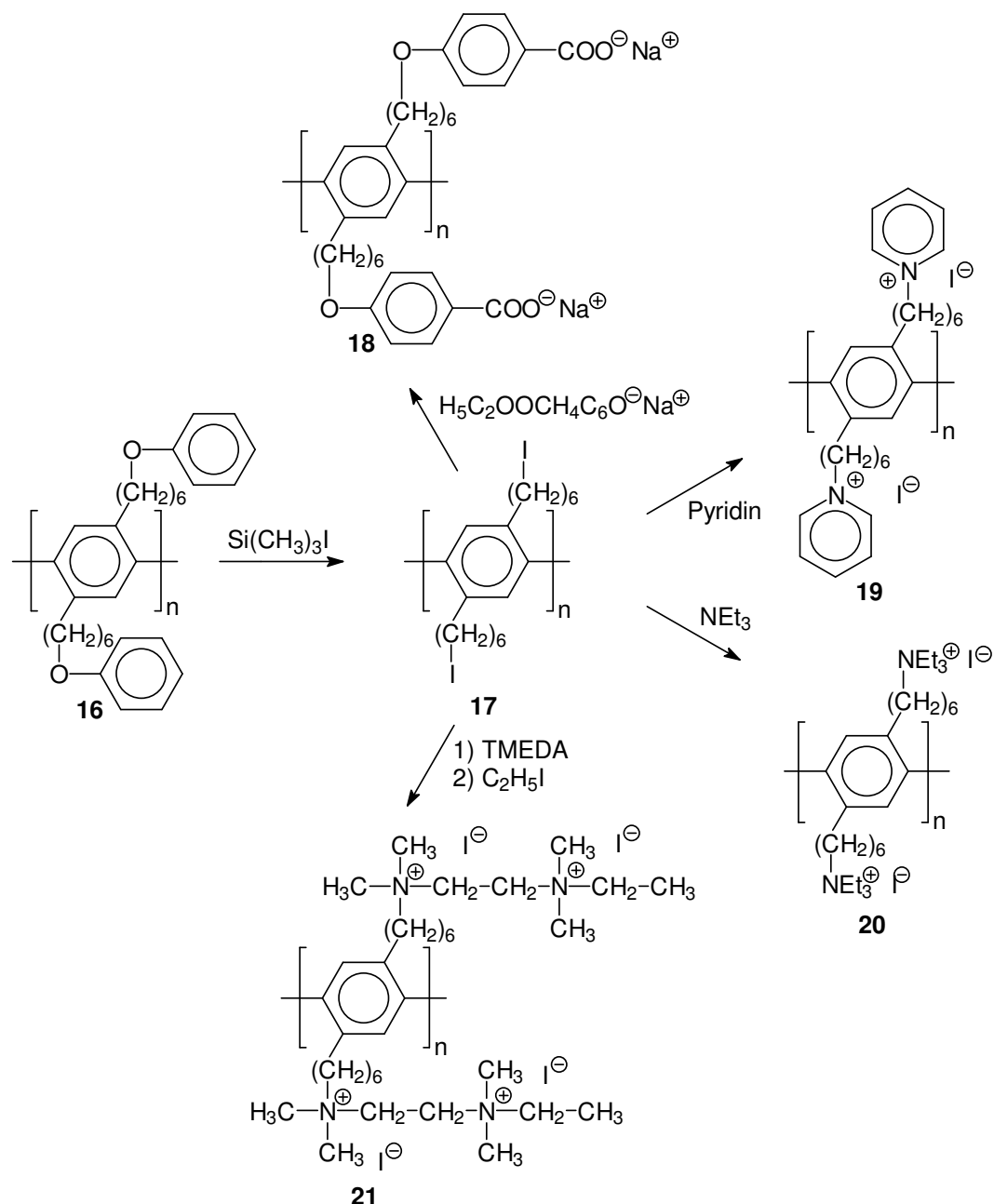
Hierbei wurde das ungeladene Precursor-Polymer **7** durch Reaktion des Dibromids **5** mit der Diboronsäure **6** in einer AA/BB-Suzuki-Polykondensation synthetisiert. Anschließend erfolgte die Spaltung der Etherfunktionalitäten mit Bromwasserstoff zu **8**, welches in den letzten beiden Reaktionsschritten quantitativ und selektiv zum carboxylierten PPP-Polyelektrolyten **10** umgesetzt werden konnte. Dieser ließ sich zwar in organischen Solventien lösen, zeigte aber in Wasser wie auch in wässriger Base keine Löslichkeit. Gründe hierfür könnten die geringe Ladungsdichte und der hohe Volumenbruch unpolarer Substrukturen sein.

Auf Grund dessen erfolgten weitere Bemühungen, wasserlösliche Polyelektrolyte darzustellen. Hierbei sollte durch eine höhere Ladungsdichte entlang der Kette die Wasserlöslichkeit sichergestellt werden. Dazu wurde gemäß Schema 1.3 das Precursor-Polymer **12** mit Hilfe des AB-Monomeren **11** via Suzuki-Reaktion dargestellt. Die weitere Umsetzung zum anionischen Polyelektrolyten **15**, analog der Darstellung von **10**, scheiterte aufgrund der Unlöslichkeit des durch die Etherspaltung entstehenden PPP-Intermediats **13**. Dessen Unlöslichkeit kann auf das Fehlen von löslichkeitsvermittelnden Seitenketten zurückgeführt werden.



Schema 1.3

Deshalb wurde von Rau, Rehahn *et al.*⁴⁹ eine abgewandelte Precursor-Route entwickelt, wobei die Löslichkeit der Polymere auf allen Stufen durch die Einführung von löslichkeitsvermittelnden, flexiblen *n*-Hexylspacern zwischen Hauptkette und Precursorfunktionalität bzw. ionisch dissoziierbarer Gruppe erreicht werden sollte. Zentrales Intermediat dieser Synthesestrategie stellt das Precursor-Polymere **16** dar, das durch eine Pd(0)-katalysierte Polykondensationsreaktion im heterogenen System Toluol/wässrige Na₂CO₃-Lösung hergestellt wird. Hierbei erwiesen sich die Phenoxyhexyl-Gruppen als ideale Precursor-Funktionalitäten, da sie einerseits inert gegenüber der Pd-katalysierten Suzuki-Kupplung sind und andererseits leicht und vor allem quantitativ über das reaktive Intermediat **17** in verschiedene Elektrolytgruppen überführt werden können. Schlüsselschritt ist dabei die quantitative Etherspaltung von **16** mit Trimethyliodsilan, die nur unter strengem Ausschluss von Wasser möglich war. In einer abschließenden polymeranalogen Reaktion konnten daraus die unterschiedlichsten Polyelektrolyte, wie z. B. **18-21**, synthetisiert werden.



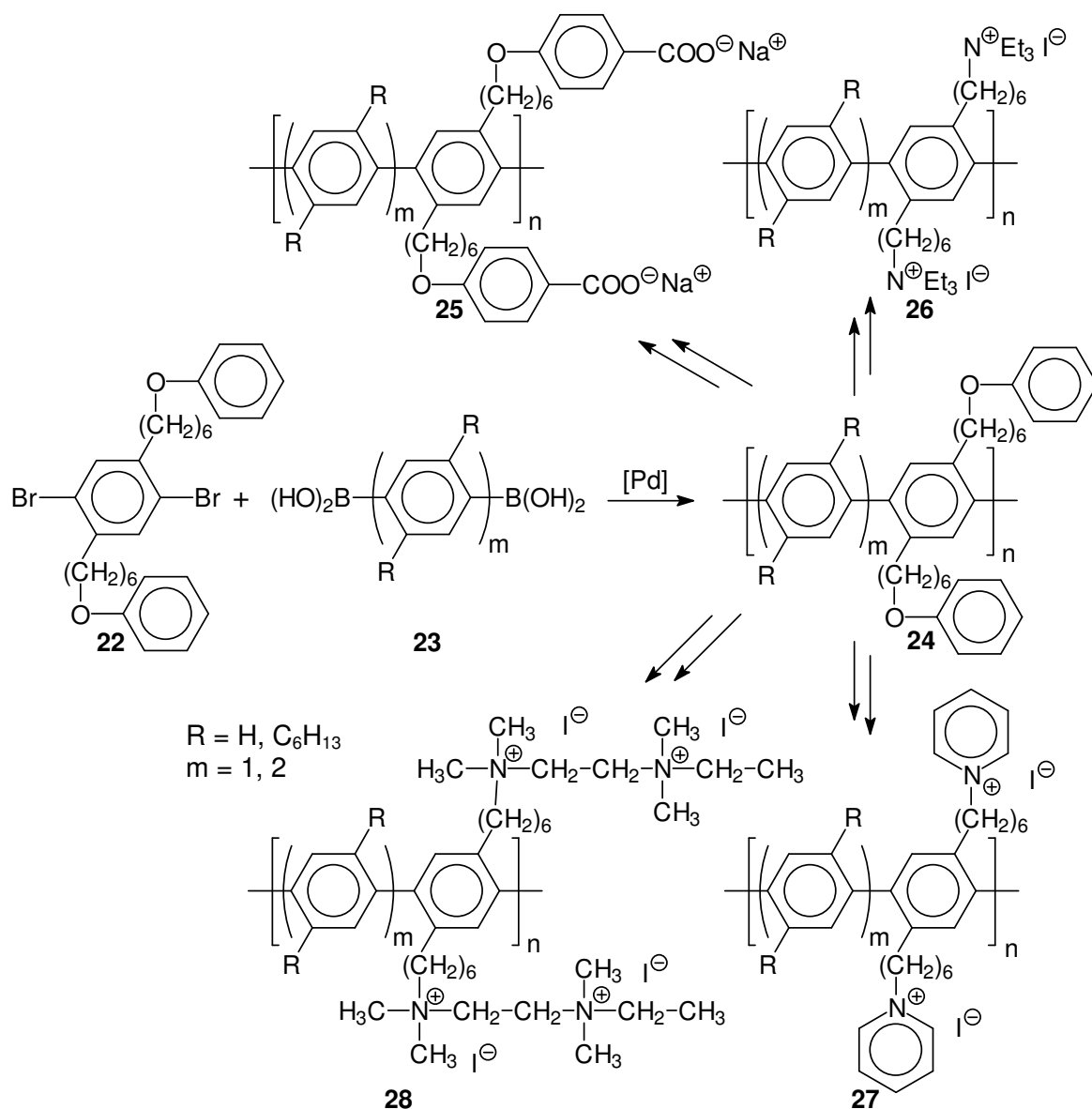
Schema 1.4

Der sich nur durch den Hexylspacer von **15** unterscheidende carboxylierte PPP-Polyelektrolyt **18**, welcher aus **17** durch Umsetzung mit Natrium(4-ethylcarboxyl)-phenolat und anschließender Verseifung der Esterfunktionalitäten dargestellt wurde, wies eine gute Löslichkeit in organischen Solventien, wie z. B. DMSO oder DMF, auf. Eine Löslichkeit in Wasser oder wässriger Base konnte jedoch nicht erreicht werden⁴⁹. Grund hierfür könnte, trotz der hohen Ladungsdichte von **18**, der immer noch stark hydrophobe Charakter des PPP-Rückgrats sein. Dieser scheint durch die anionischen Funktionalitäten nicht hinreichend kompensiert werden zu können.

Als Konsequenz der Unlöslichkeit aller bis dahin hergestellter anionischer PPP-Polyelektrolyte in Wasser, versuchten Brodowski und Rehahn^{56,57} im Folgenden kationische PPP-Polyelektrolyte darzustellen. Hierbei wurde ebenfalls auf die Synthesestrategie über das 6-Iodhexyl-substituierte PPP **17** zurückgegriffen, welches in einer Menshutkin-Reaktion mit tertiären Aminen, wie dem aliphatischen Triethylamin oder dem aromatischen Pyridin, in die kationischen Polyelektrolyte **19** und **20** überführt werden konnte. Diese kettensteifen PPP-Polyelektrolyte hoher Ladungsdichte lösen sich im Gegensatz zu den Polycarbonsäuren molekulardispers in Wasser. Das Erreichen der Wasserlöslichkeit kann hierbei zum einen auf den geringeren Anteil hydrophober Einheiten im Molekül, zum anderen auf die kationischen Ammoniumgruppen selbst, welche die Oberfläche der Moleküle hinreichend dicht bedecken und damit die intermolekularen hydrophoben Wechselwirkungen des Inneren der Makromoleküle zurückdrängen, zurückgeführt werden. Um zusätzlich auch Polymere mit der doppelten Anzahl kationischer Gruppen pro Einheitslänge und damit einem verdoppelten sogenannten Ladungsparameter ξ zu erhalten, wurde **17** mit einem Überschuss Tetramethylethyldiamin (TMEDA) versetzt und der so intermediär erhaltene Polyelektrolyt anschließend mit Iodethan zum Polyelektrolyt **21** umgesetzt^{58,59}. Dieser erwies sich ebenfalls als sehr gut wasserlöslich.

Auch der Versuch einer Verringerung des Ladungsparameters ξ , bei gleichzeitigem Erhalt der Wasserlöslichkeit, wurde unternommen^{49,54,56,57}. Dies sollte durch den Einbau von *p*-Phenyl-Einheiten ohne ionische Gruppen in die PPP-Polyelektrolyte gemäß Schema 1.5 erreicht werden. Hierzu wurden das Dibromid **22** mit der dihexylsubstituierten Benzoldiboronsäure ($m=1$) bzw. der Biphenyldiboronsäure ($m=2$) **23** im Sinne einer AA/BB-Typ-Polykondensation in den Precursor **24** überführt. In den abschließenden polymeranalogen Reaktionen konnten die Polyelektrolyte **25-28** analog Schema 1.4 hergestellt werden.

Der anionische Polyelektrolyt **25** zeigte - wie nicht anders zu erwarten war - wie sein Analogon höherer Ladungsdichte **18** keine Löslichkeit in Wasser. Überraschend war hingegen, dass sich auch sämtliche kationischen Polyelektrolyte **26-28** nicht in Wasser lösen ließen. Selbst Polyelektrolyt **28**, der die gleiche Netto-Ladungsdichte wie seine löslichen Analoga **19** und **20** aufweist, erwies sich als unlöslich in Wasser. Dieser starke Einfluss der Molekülarchitektur auf die Wasserlöslichkeit kann darauf zurückgeführt werden, dass die „Schale“ aus hydrophilen Ammoniumgruppen, die das zylinderförmige unpolare PPP-Rückgrat umgibt, im Falle der Systeme **26-28** nicht homogen genug ist. Dies führt wiederum dazu, dass die intermolekularen hydrophoben Wechselwirkungen dominieren. Die Folge davon ist entweder eine Aggregation, die zu micellaren Strukturen wie in den sulfonierten PPPs **32** und **33** von Wegner *et al.*^{60,61} führt, oder sogar eine Agglomeration und der Ausfall wie im Falle der oben beschriebenen Polyelektrolyte **26-28**.



Schema 1.5

Aus diesem Grund war es bisher nur möglich, das Verhalten der in Wasser molekular-dispers⁶² löslichen Polyelektrolyte **19-21** hoher Ladungsdichte zu untersuchen. Mit Hilfe der Viskosimetrie gelang es Brodowski⁵⁷ und Wittemann⁵⁹, die Konzentrationsabhängigkeit des „Polyelektrolyt-Effekts“ dieser Systeme mit und ohne Salzzusatz genauer zu untersuchen. Die Verteilung der Gegenionen der in Wasser gelösten kettensteifen Polyelektrolyte konnte von Blaul²¹ mit Hilfe der Membranosmometrie und von Guillaume⁶³ durch Röntgenkleinwinkelstreuung intensiv studiert und die erhaltenen Ergebnisse mit Computersimulationen⁶⁴ verglichen werden (Kapitel 6.1). In Abbildung 1.6 sind zwei Bilder einer Simulation von Holm *et al.*⁶⁴, die am MPI für Polymerforschung in Mainz erstellt wurden, dargestellt. Sie zeigen zum einen den einzelnen Polyelektrolyten mit dessen Gegenionenverteilung und zum anderen die räumliche Korrelation der Gegenionen der parallel angeordneten Stäbchen.

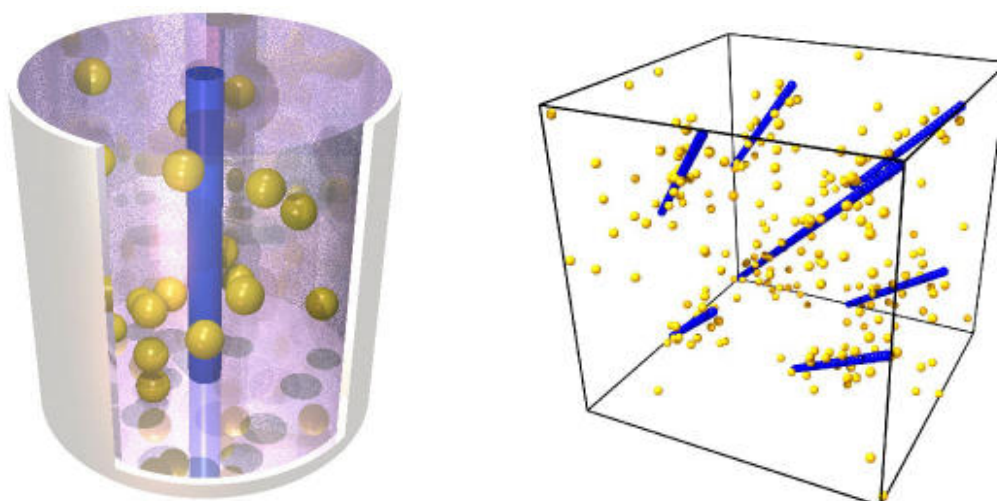


Abbildung 1.6: Verteilung der Gegenionen (gelb) um den PPP-Polyelektrolyten (blau)

Parallel zu den hier beschriebenen Arbeiten wurden in den vergangenen Jahren in anderen Arbeitsgruppen zahlreiche weitere steifkettige Polyelektrolyte zugänglich gemacht⁶⁵. Diese wurden jedoch zumeist nicht in Bezug auf ihr Polyelektrolytverhalten untersucht: Unter Nutzung des direkten Weges zum Polyelektrolytaufbau mit Hilfe der Suzuki-Kupplung (Route A, Schema 1.1) gelang z. B. Wallow und Novak^{50,52} schon 1991 die Synthese des carboxylierten PPP-Polyelektrolyten **29**. Dieser weist jedoch ausgesprochen schlechte Löslichkeit auf und liegt in wässriger Lösung in Form von Aggregaten vor. Chield und Reynolds⁶⁶ veröffentlichten im Jahr 1994 die direkte Synthese der sulfonatoalkoxy-substituierten Poly(*p*-phenylen)-Derivate **30** und **31**, welche sich in Wasser problemlos lösen ließen. Sechs Jahre später synthetisierten Swager *et al.*⁶⁷ den kationischen Poly(*p*-phenylen-ethylen)-Polyelektrolyt **32**, der als aktive Komponente für Chemosensoren studiert wurde.

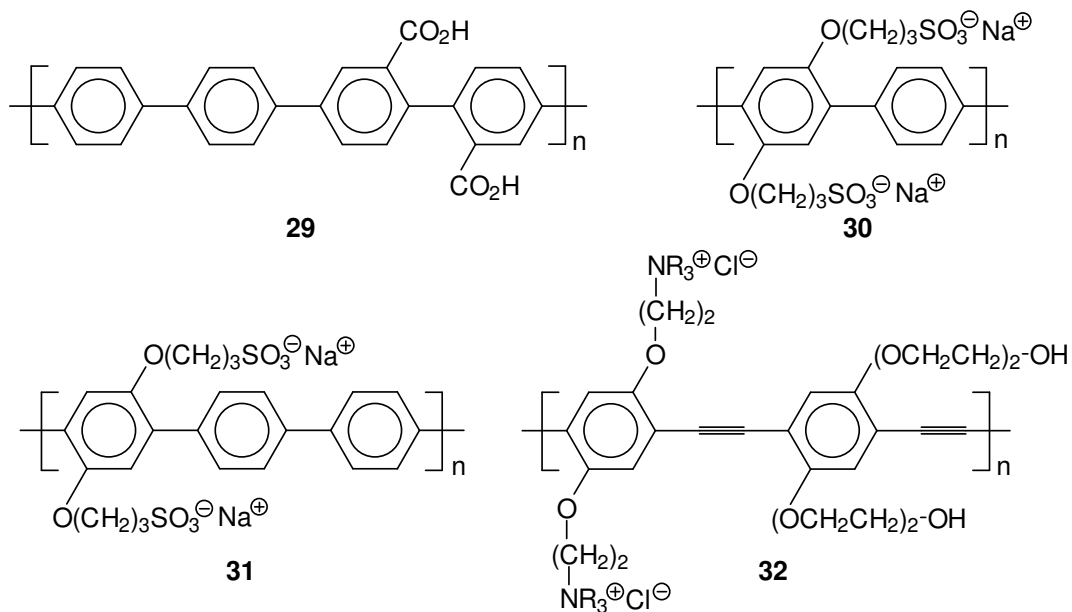


Abbildung 1.7: Kettensteife Polyelektrolyte, die auf direktem Weg synthetisiert wurden (Route A in Schema 1.1)

Einige der in der Literatur über die indirekte Precursorstrategie (Route B, Schema 1.1) dargestellten Polyelektrolyte **32-35** sind in Abbildung 1.8 dargestellt.

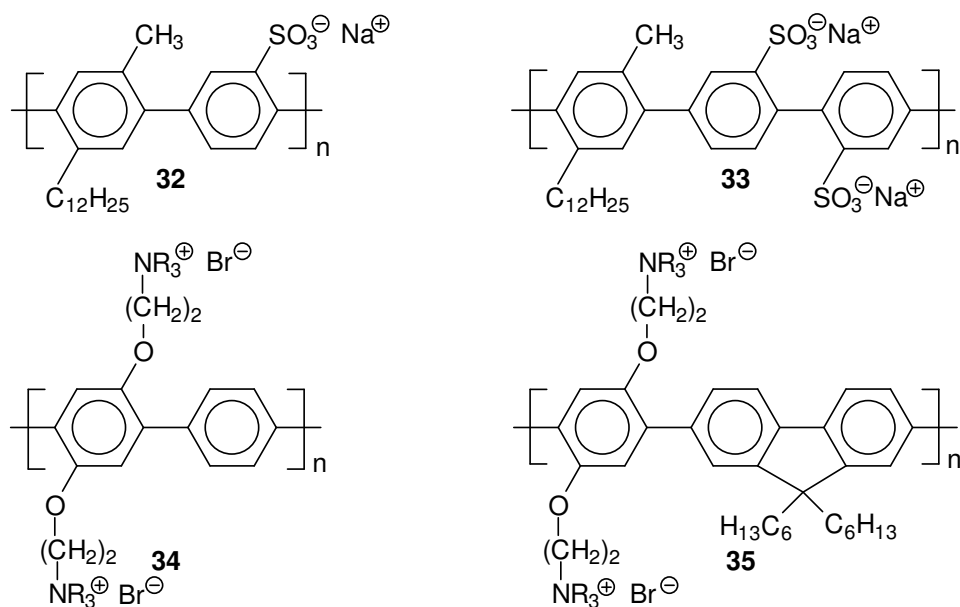


Abbildung 1.8: Kettensteife Polyelektrolyte, die mit Hilfe der Precursorstrategie dargestellt wurden (Route B in Schema 1.1)

Hierbei gelang Rulkens, Wegner *et al.*^{60,61} ab 1994 die Darstellung der sulfonierten PPP-Derivate **32** und **33**. Diese Polyelektrolyte bilden in wässriger Lösung aufgrund der langen Dodecyl-Seitenketten zylinderförmige Aggregate, sogenannte Stäbchenmicellen. Reynolds *et al.*⁶⁸ synthetisierten 1999 das wasserlösliche, kationische PPP-Derivat **34**, das im Hinblick auf seine Anwendung als lumineszentes Material untersucht wurde. Drei Jahre später gelang es Liu *et al.*⁶⁹, das Polyfluorenderivat **35** herzustellen, das hinsichtlich seiner elektrooptischen Eigenschaften äußerst interessant ist.

Generell hat sich gezeigt, dass es bisher noch nicht möglich ist, molekulardispers wasserlösliche PPP-Polyelektrolyte niedriger Ladungsdichte darzustellen, die für das Studium präziser Struktur-Eigenschafts-Beziehungen nötig sind. So lösen sich z. B. die Polyelektrolyte **26-28** überhaupt nicht in Wasser oder es bilden sich, wie im Falle der Polyelektrolyte **32** und **33**, in wässriger Lösung Aggregate. Die Studien beschränken sich somit hauptsächlich auf Konstitutionsanalysen in organischen Lösungsmitteln.

Schlüssel für eine ausreichende Wasserlöslichkeit trotz verringerter Ladungsdichte könnte, neben den ionischen Funktionalitäten, die Anbindung einer ausreichenden Anzahl an polaren, wasserlöslichen, aber ungeladenen Seitenketten sein. Damit sollte sich auch bei geringerer Dichte der ionischen Gruppen eine ausreichende Homogenität der polaren „Zylinderhülle“ um das unpolare PPP-Rückgrat herstellen lassen, die hydrophobe Wechselwirkungen effizient unterdrückt.

2 Aufgabenstellung

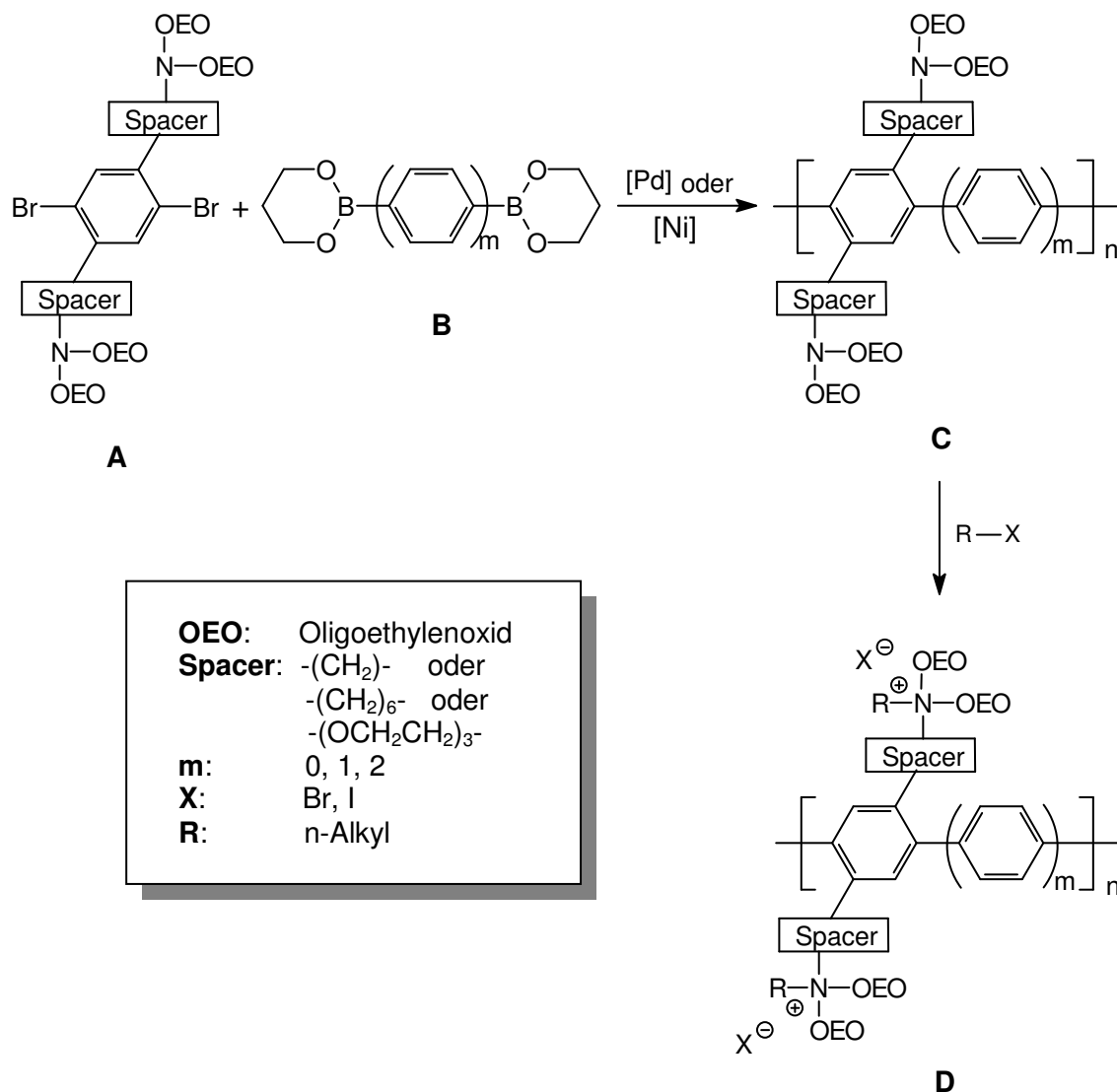
Das Ziel dieser Dissertation bestand in der Synthese und dem Studium der Lösungseigenschaften von molekulardispers wasserlöslichen, kettensteifen, kationischen Polyelektrolyten auf der Basis des Poly(*p*-phenylen)s. Hierzu sollten mittels einer neuen Synthesestrategie PPP-Systeme zugänglich gemacht werden, die erstmals bereits auf der Stufe der Precursor-Polymere Wasserlöslichkeit aufweisen. Die Zielpolymere sollten alternierend aus ionisch substituierten und nichtionischen, unsubstituierten *p*-Phenyleneinheiten aufgebaut sein. Im Zuge der Precursor-Synthese sollte zusätzlich untersucht werden, wie sich die Länge der zwischen PPP-Rückgrat und Precursorfunktionalität befindlichen Spacergruppe auf die Reaktivität der Monomere sowie die Löslichkeit und den Polymerisationsgrad der Precursor-Polymere auswirkt. Sämtliche Precursor-Polymere waren im Anschluss mit den Methoden der NMR-Spektroskopie, der MALDI-TOF-Massenspektrometrie und der Gelpermeationschromatographie hinsichtlich ihrer Konstitution und ihres Polymerisationsgrades zu charakterisieren. In einer abschließenden polymeranalogen Reaktion sollten die umfassend charakterisierten, ungeladenen Precursor-Polymere in die entsprechenden Polyelektrolyte überführt werden. Dabei sollte es möglich sein, die Ladungsdichte an den Polyelektrolyten in weiten Grenzen gezielt einzustellen.

Parallel zu den stäbchenförmigen PPP-Polyelektrolyten sollten zu Vergleichszwecken konformativ flexible Referenzpolyelektrolyte auf Basis des Polyethylenimins hergestellt werden, die ein nahezu identisches Substitutionsmuster an den Ammoniumgruppen sowie eine annähernd gleiche Ladungsdichte aufweisen wie die kettensteifen PPP-Polyelektrolyte. Hierzu sollte – analog den kettensteifen PPP-Systemen - mittels polymeranaloger Reaktion eine definierte Anzahl von Elektrolytfunktionalitäten in die Polyethylenimine eingebracht werden.

Neben den synthetischen Zielsetzungen bestand eine weitere Aufgabe der Arbeit darin, die Gegenionenkonensation in Abhängigkeit der molekularen Konstitution der Polyelektrolyte zu untersuchen. Hierbei sollten zum einen die Eigenschaften schwacher mit denen starker Polyelektrolyte verglichen werden, zum anderen die Eigenschaften der kettensteifen PPP-Derivate denen der flexiblen Referenzpolyelektrolyte gegenübergestellt werden. Auf diese Weise sollten neben den elektrostatischen Effekten auch die Einflüsse der konformativen Flexibilität herausgearbeitet werden. Um dies zu leisten, sollte mit Hilfe der Dampfdruckosmometrie eine Messmethode etabliert werden, welche die Untersuchung der Gegenionenkonensation sowohl an flexiblen als auch kettensteifen schwachen und starken Polyelektrolyten auch bei geringen Molekulargewichten der Polyionen erlaubt. Diese Messungen sollten durch die Aktivitätsbestimmung der Gegenionen mittels einer ionenselektiven Elektrode und der Membranosmometrie ergänzt werden. Zum Abschluss sollten die erhaltenen Ergebnisse mit literaturbekannten Daten und mit theoretischen Modellen vergleichend diskutiert werden.

3 Synthesestrategie

Ein Schlüssel zum Erhalt von kettensteifen PPP-Polyelektrolyten, die auch bei geringer Ladungsdichte molekulardispers in Wasser löslich sind, könnte in der Anbindung von hydrophilen Oligoethylenoxid-Substituenten als Löslichkeitsvermittelnde Seitenketten bestehen. Durch eine ausreichende Anzahl und Länge dieser polaren Substituenten (siehe Schema 3.1: OEO) sollte es möglich sein, eine hinreichend polare und homogene „Zylinderhülle“ um das unpolare PPP-Rückgrat zu legen und somit die hydrophoben Wechselwirkungen - unabhängig von der Ladungsdichte des Systems - zu unterdrücken. Löslichkeitsvermittelnde Oligoethylenoxid-Seitenketten wurden schon in anderen Arbeiten erfolgreich eingesetzt, wie z. B. von Reynolds *et al.*⁶⁸, von Swager *et al.*^{67,70} oder von verschiedenen Arbeitsgruppen^{71,72,73}, die im Bereich ionenleitender Materialien tätig sind. Die Einführung von Oligoethylenoxid-Seitenketten in PPP-Polyelektrolyte hat aber weitreichende Konsequenzen für die Syntheseführung. Durch deren Anwesenheit ist es z. B. nicht mehr möglich, auf die erfolgreiche Precursor-Strategie in Schema 1.4 zurückzugreifen, da die Etherspaltung den Schlüsselschritt dieses Synthesekonzepts darstellt. Neben der gewünschten Spaltung der Phenoxyalkylgruppen würde es zusätzlich zu einer Spaltung der Oligoethylenoxid-Seitenketten kommen. Aus diesem Grund galt es, die Precursor-Strategie in Schema 1.4 grundlegend zu modifizieren. Anstelle der Phenoxyalkylgruppen sollte, um auf Etherspaltungen als polymeranalogem Schritt zu verzichten, hierbei auf tertiäre Aminogruppen als Precursorfunktionalitäten zurückgegriffen werden. Diese können in einer abschließenden Reaktion mit niedermolekularen Alkylhalogeniden in die gewünschten Elektrolytgruppen überführt werden. In Schema 3.1 ist die Route der in dieser Arbeit neu entwickelten Precursor-Strategie für die Darstellung kationischer PPP-Polyelektrolyte mit unterschiedlicher Ladungsdichte dargestellt.

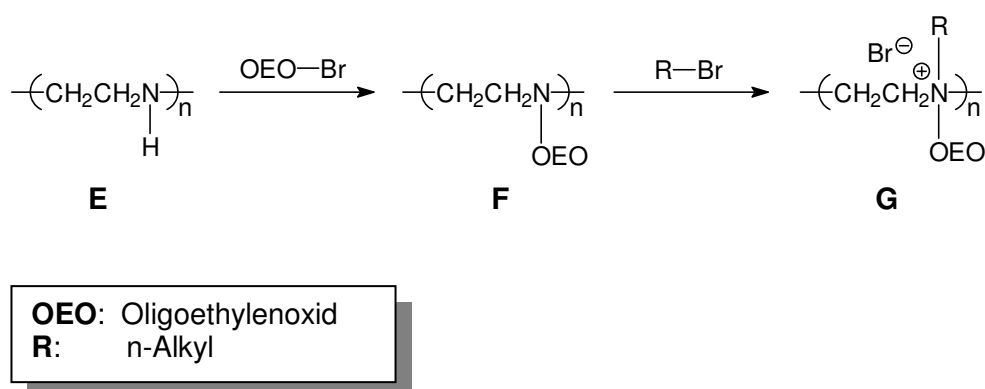


Schema 3.1

Im Gegensatz zur in Schema 1.4 angewandten AB-Polykondensation zur Darstellung der kettensteifen Polyelektrolyte **19-21** hoher Ladungsdichte waren in dieser Arbeit somit Precursor-Copolymere **C** ($m = 1, 2$) mit einer geringen Dichte an Precursorfunktionalitäten herzustellen. Deren Synthese sollte im Sinne einer AA/BB-Polykondensation unter Einsatz der Dibromid-Monomere **A** und der Benzoldiboronsäureester **B** ($m = 1, 2$) erfolgen. Die angestrebten Precursor-Polymere besitzen damit tertiäre Aminogruppen an jeder zweiten ($m = 1$) bzw. an jeder dritten ($m = 2$) Phenylenwiederholungseinheit. Die Aminofunktionalitäten der Dibromid-Monomere **A** sollten hierbei über drei unterschiedliche Spacergruppen an den Aromaten angebunden sein, um den Effekt ihrer Länge und Polarität auf den Polymerisationsgrad und die Lösungseigenschaften zu untersuchen. Die Darstellung der Precursor-Polymere **C** ($m = 0$) mit zwei Aminogruppen an jeder *p*-Phenylen-einheit sollte ebenfalls untersucht werden. Für den Fall, dass hier die Suzuki-Reaktion

nicht die gewünschten Resultate liefert, sollte alternativ die direkte Nickel(0)-promovierte Polykondensation (Yamamoto-Kupplung) der Dibromid-Monomere **A** studiert werden. Damit könnte es auch möglich sein, die Überführung von **A** in eine *p*-Brombenzolphosphorsäure^{74,75} zu umgehen. Im abschließenden Syntheseschritt sollten sämtliche Precursor-Polymere **C** ($m = 0, 1, 2$) im Sinne einer Menschutkin-Reaktion durch Umsetzung mit Alkylhalogeniden in die entsprechenden PPP-Polyelektrolyte **D** ($m = 0, 1, 2$) überführt werden.

Die im Rahmen der Aufgabenstellung ebenfalls formulierte Zielsetzung der Darstellung von konformativ flexiblen und verzweigten Referenzpolyelektrolyten, die ein nahezu identisches Substitutionsmuster an den Aminogruppen aufweisen wie die kettensteifen PPP-Polyelektrolyte **C** bzw. **D**, sollte gemäß der in Schema 3.2 gezeigten Syntheseroute erfolgen. Als Edukt wurde hierbei auf Polyethylenimin **E** zurückgegriffen.



Schema 3.2

Im ersten Schritt der Reaktionssequenz waren die sekundären (und zum Teil ebenfalls vorliegenden primären) Aminogruppen des Polyethylenimins **E** durch Umsetzung mit einseitig Brom-funktionalisiertem Oligoethylenoxid möglichst quantitativ in tertiäre Aminogruppen zu überführen. In der anschließenden Quaternisierungsreaktion sollten dann die ethoxylierten Polyethylenimine **F** durch Umsetzung mit einem niedermolekularen Alkylbromid in die entsprechenden Polyelektrolyte **G** überführt werden.

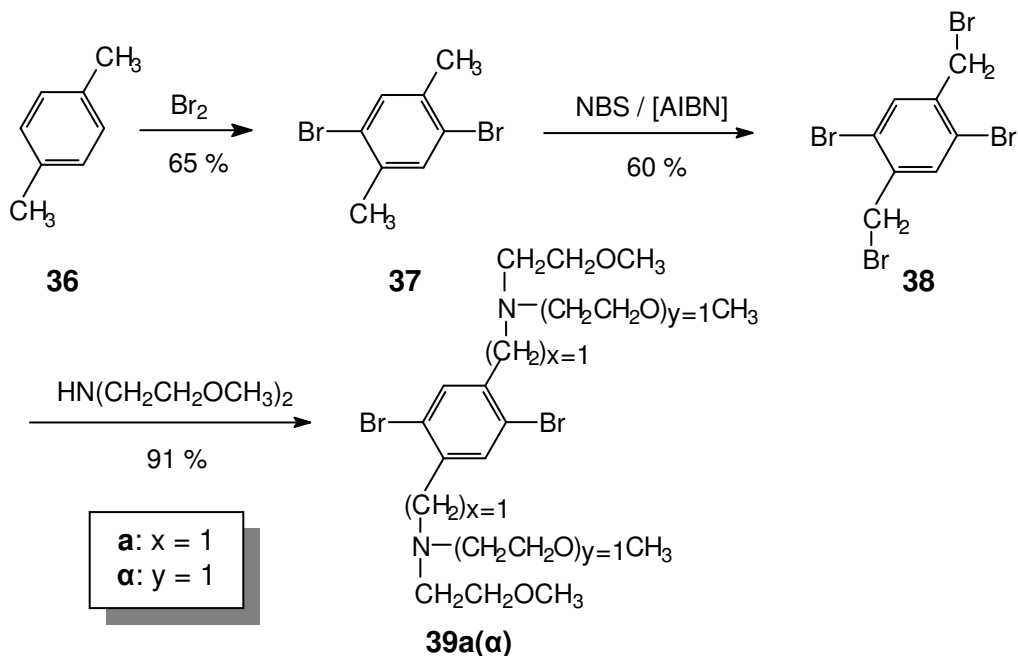
4 Synthese und Charakterisierung der PPP-Polyelektrolyte

4.1 Monomersynthesen

Zur Synthese der Precursor-Poly(*p*-phenylen)e **C** gemäß Schema 3.1 mit Hilfe der Pd-katalysierten Suzuki-Reaktion werden zum einen die 1,4-Dibrombenzol-Derivate **A** mit lateralen Aminofunktion und zum anderen die Benzoldiboronsäureester **B** ($m = 1, 2$) benötigt⁷⁶. Die 1,4-Dibrombenzol-Derivate unterscheiden sich hierbei in der Länge und Art des Spacers (Methylen, Hexylmethylen, Triethoxy) zwischen Aminofunktionalität und Aromat sowie in der Länge der Oligoethoxymethyl-Resten $(CH_2CH_2O)_xCH_3$ an den Aminogruppen ($x = 1, x = 3, x = \bar{7}$).

4.1.1 Darstellung des 1,4-Dibrombenzol-Derivates **39a(α)**

Ausgehend von *p*-Xylol **36** wurde das Monomer **39a(α)** wie in Schema 4.1 gezeigt dargestellt^{77,78}:

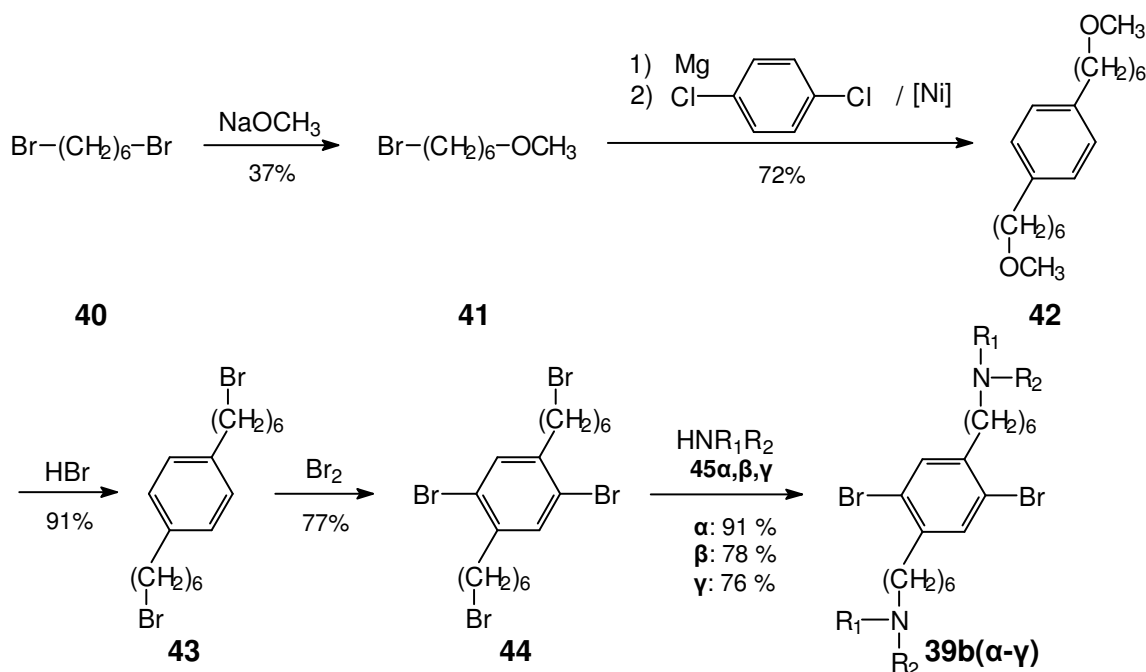


Schema 4.1

Im ersten Schritt der Reaktionssequenz wurde *p*-Xylol **36** unter Einsatz katalytischer Mengen an Iod regioselektiv in 1,4-Stellung bromiert, indem in Substanz 2,2 eq Brom zugetropft wurden. Durch die Zugabe von wässriger Natronlauge und Erwärmung der Suspension wurden im Anschluss überschüssiges Brom und Iod beseitigt und das Rohprodukt **36** in der sechsfachen Menge Ethanol umkristallisiert^{79,80}. Die anschließende radikalische Seitenkettenbromierung von **36** wurde mit N-Bromsuccinimid unter Verwendung von AIBN als Radikalstarter bei leicht erhöhten Temperaturen vorgenommen. Hierbei wurde Tetrachlorkohlenstoff⁸¹ aufgrund seiner Giftigkeit unter Modifikation der Reaktionsbedingungen durch Ameisensäuremethylester ersetzt⁸². Das Ende der Umsetzung war durch die Abscheidung von Succinimid auf der Oberfläche der Reaktionslösung und dem Verschwinden des spezifisch schwereren N-Bromsuccinimids deutlich erkennbar. Das reine Tetrabromid **38** wurde im Anschluss durch Umkristallisation aus einer Mischung aus Toluol und Ethanol (7:3) erhalten. Im letzten Reaktionsschritt wurden die beiden Brommethylen-Substituenten von **38** durch Eintropfen einer Chloroformlösung des Tetrabromids in einen großen Überschuss an Bis(2-methoxyethyl)amin in tertiäre Aminofunktionalitäten überführt. Durch den großen Überschuss an sekundärem Amin konnte eine gleichzeitige Quaternisierung der Aminofunktionen von **39a(α)** vermieden werden. Für alle in Schema 4.1 gezeigten Zwischenverbindungen und für das Dibromid **39a(α)** wurden die molekulare Konstitution und die Reinheit mit Hilfe der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie sowie der Massenspektrometrie belegt (siehe: Experimenteller Teil). Die NMR-spektroskopische Untersuchung von **39a(α)** ergab eine Reinheit von > 98 % bei einer Ausbeute von 91 %.

4.1.2 Darstellung der 1,4-Dibrombenzol-Derivate **39b(α-γ)**

Die Synthesen von **39b(α-γ)** erfolgten ausgehend von 1,6-Dibromhexan **40** nach der in Schema 4.2 gezeigten Reaktionssequenz.

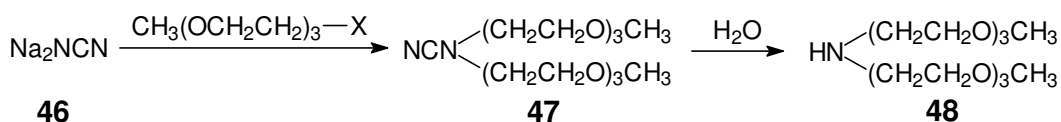


Schema 4.2

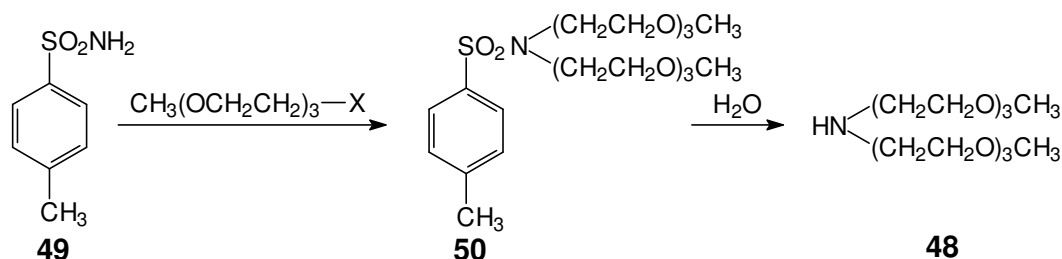
Bei den ersten vier Stufen bis zum Tetrabromid **44** wurde auf literaturbekannte Reaktionsvorschriften^{21,57,59} zurückgegriffen. Im ersten Schritt der Reaktionssequenz wurde eine der beiden Bromfunktionalitäten von **40** mit Natriummethanolat in einer Mischung aus Methanol und Diethylether nukleophil substituiert^{49,83}. Das ölige Rohprodukt 1-Brom-6-methoxyhexan wurde im Anschluss durch fraktionierte Destillation gereinigt, um noch vorhandenes Edukt sowie das zweifach substituierte Nebenprodukt (Diether) abzutrennen. Im zweiten Schritt der Reaktionsfolge wurde **41** mit einem geringen Überschuss an Magnesium in die Grignard-Verbindung überführt. Diese wurde anschließend in situ in einer Nickel-katalysierten Kupplungsreaktion mit *p*-Dichlorbenzol zum 1,4-Bis(6-methoxyhexyl)benzol **42** umgesetzt^{49,84}. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte durch fraktionierte Destillation im Ölpumpenvakuum ($p = 4 \cdot 10^{-1}$ mbar). In der sich anschließenden Stufe wurden die Ethergruppen von **42** mit Bromwasserstoff in Eisessig durch Erhitzen unter Rückfluss gespalten und das Rohprodukt in Methanol umkristallisiert^{48,49,85}. Die Kernbromierung von **43** im vierten Reaktionsschritt verlief regioselektiv unter Lichtausschluss in 1,4-Stellung durch Erhitzen von **43** in Methylenchlorid in Gegenwart von Brom und katalytischen Mengen an Iod. Durch Zugabe einer wässrigen NaOH-Lösung wurde anschließend überschüssiges Brom und Iod beseitigt und das Rohprodukt **44** durch Umkristallisation in Hexan/Ethanol (1:1) gereinigt. Im letzten Schritt der Reaktionssequenz wurde das Tetrabromid **44** mit einem großen Überschuss an sekundärem Amin zum Monomeren **39b(α-γ)** umgesetzt. Hierbei wurde nicht nur auf das käufliche Bis(2-methoxyethyl)amin **45α** (Schema 4.2, $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$) zurückgegriffen, sondern es sollten noch weitere sekundäre Amine zugänglich gemacht

werden, welche durch eine größere Länge der löslichkeitsvermittelnden Oligoethylenoxid-Substituenten eine weiter gesteigerte Wasserlöslichkeit der PPP's gewährleisten sollten. Dazu wurde zunächst versucht, die zusätzlichen sekundären Amine nach den beiden im Folgenden diskutierten Reaktionsvorschriften darzustellen⁸⁶. Diese waren gewählt worden, um eine ausschließliche Bildung der sekundären Amine sicherzustellen.

Syntheseweg 1



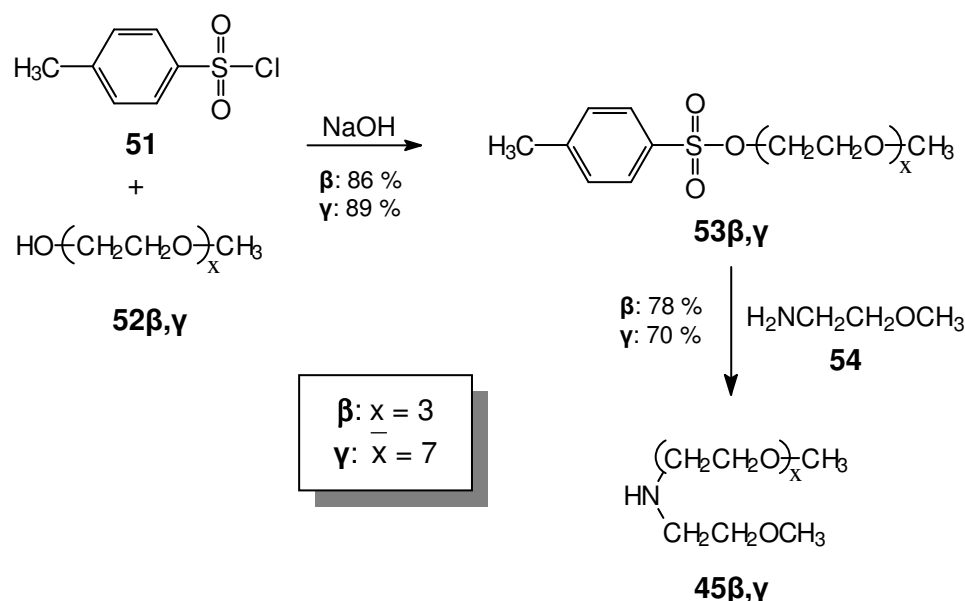
Syntheseweg 2



X = Br, OTos

Schema 4.3

Im ersten Syntheseweg^{87,88,89} wurde das triethoxymethyl-substituierte Cyanamid **47** durch Umsetzung von Natriumcyanamid **46** mit Brom- bzw. Tosyltriethylenglykolmonomethylether in sehr geringer Ausbeute (< 20 %) synthetisiert. Nach anschließender Hydrolyse des leicht verunreinigten Cyanamids **47** konnte zwar das sekundäre Amin **48** ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden, eine Abtrennung der enthaltenen Verunreinigungen (Alkohol, Spaltprodukte) erwies sich jedoch als nicht möglich. Auf Grund dessen wurde versucht, **48** über die alternative Route 2 herzustellen^{90,91,92}. Hierbei wurde durch nukleophile Substitution von *p*-Toluolsulfonamid **49** mit Brom- bzw. Tosyltriethylenglykolmonomethylether das Zwischenprodukt **50** dargestellt, welches mit Hilfe der NMR-Spektroskopie eindeutig identifiziert werden konnte. Jedoch führte die Hydrolyse von **50** im zweiten Reaktionsschritt, sowohl im Sauren als auch im Basischen, wiederum zu einem nicht trennbaren Produktgemisch. Auf Grund der Tatsache, dass das sekundäre Amin **48** auch über die zweite Syntheseroute nicht hergestellt werden konnte, wurde im Folgenden eine dritte Synthesestrategie (Schema 4.4) getestet. Im Unterschied zu den vorangegangenen Versuchen (Schema 4.3) war die Idee hierbei, die Aminofunktion nicht neu zu generieren, sondern in Form des käuflichen primärenamins **54** einzuführen.



Schema 4.4

Im ersten Schritt der Reaktionssequenz in Schema 4.4 wurden die Tosylate **53β**⁷¹ und **53γ**^{86,93} durch Umsetzung des Triethylenglykolmonomethylethers **52β** bzw. des Oligoethylenoxymonomethylethers **52γ** mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid **51** in einer nukleophilen Substitutionreaktion erhalten. Der Oligoether **52γ** wies eine Molekulargewichtsverteilung mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von $M_n = 350$ g/mol auf. Im anschließenden Reaktionsschritt wurden dann durch Reaktion der Tosylate **53β,γ** mit einem Überschuss an Methoxyethylamin **54** in Anwesenheit von NaOH die sekundären Amine **45β,γ** synthetisiert^{94,95,96}. Durch die Verwendung eines großen Überschusses an Methoxyethylamin **54** konnte die konkurrierende Bildung der tertiären Amine verhindert werden. Das überschüssige primäre Amin **54** wurde danach im Vakuum entfernt und die sekundären Amine **45β,γ** abschließend in einer Ausbeute von 70 % in hoher Reinheit (> 95 %, ¹H-NMR: Abbildung 4.1) erhalten. Eine umfassende Aufklärung der Konstitution von **45β,γ** konnte aufgrund der guten Löslichkeit in gängigen organischen Solventien, wie z. B. Chloroform oder DMSO, mittels der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie und der Massenspektrometrie erfolgen. In Abbildung 4.1 ist stellvertretend das ¹H-NMR-Spektrum von **45γ** sowie die zur Signalzuordnung gewählte Nummerierung der Wasserstoffatome wiedergegeben. Alle Absorptionen treten in den richtigen Intensitätsverhältnissen und bei den erwarteten chemischen Verschiebungen auf. Bei $\delta = 2,76$ ppm und $\delta = 2,78$ ppm absorbieren die Protonen H^{14'} bzw. H¹⁴ der zur Aminogruppe α -ständigen Methylengruppen. Die Absorptionen der Methoxy-Protonen H¹⁶ bzw. H^{20'} beobachtet man bei $\delta = 3,32$ ppm und $\delta = 3,35$ ppm, während die Signale der Oxymethylen-Protonen im Bereich zwischen $\delta = 3,56$ ppm und 3,63 ppm erscheinen. Auch im ¹³C-NMR-Spektrum können alle Absorptionen mit Hilfe von DEPT-Experimenten und der 2D-NMR-Spektroskopie eindeutig zugeordnet werden. Das Signal der zur Aminogruppe α -ständigen

C-Atome beobachtet man bei $\delta = 49,25$ ppm (C^{14} bzw. $C^{14'}$). Bei $\delta = 58,75$ ppm ($C^{20'}$) und $\delta = 58,97$ ppm (C^{16}) tritt die charakteristische Absorption der Kohlenstoff-Atome der Methoxy-Endgruppen auf, während die C-Atome der Oxymethylen-Gruppen zwischen $\delta = 70,30$ und $\delta = 70,50$ ($C^{16'-19'}$) erscheinen. Die zur Aminogruppe β -ständigen C-Atome absorbieren bei $\delta = 71,86$ ppm und $\delta = 72,10$ ppm ($C^{15'}$ bzw. C^{15}). Aus beiden NMR-Spektren wird ersichtlich, dass **45 γ** über eine wohldefinierte Konstitution verfügt. Es sind keine Signale zu beobachten, die auf Verunreinigungen hindeuten.

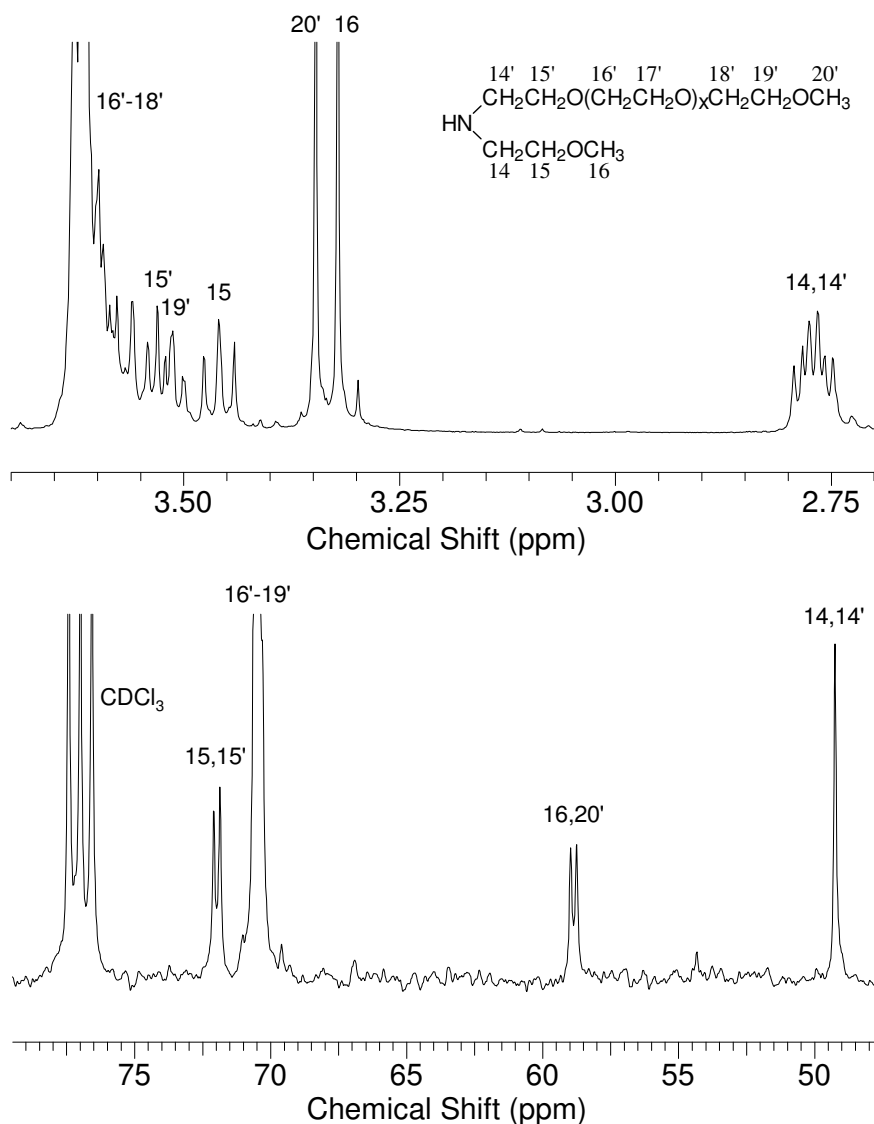


Abbildung 4.1: ^1H -NMR-Spektrum (oben) und ^{13}C -NMR-Spektrum (unten) von **45 γ** (CDCl_3 , 25 °C)

Nach der erfolgreichen Synthese der sekundären Amine **45 β - γ** konnten diese im letzten Schritt der Reaktionssequenz von Schema 4.2 verwendet werden. In einer nukleophilen Substitutionsreaktion wurde das Tetrabromid **44** mit den sekundären Aminen **45 α - γ** umgesetzt, wobei durch Verwendung eines großen Überschusses an Amin und milde Reaktionsbedingungen eine Quaternisierung der Aminogruppen verhindert werden konnte. Die Reinigung der Rohprodukte **39b(α - γ)** erfolgte auf unterschiedliche Weise. Bei **39b(α)**

wurde das überschüssige Amin nach Reaktionsende im Ölpumpenvakuum abdestilliert ($p = 10^{-1}$ mbar)⁷⁷. Die Entfernung des nicht umgesetzten Amins erfolgte bei **39b(β)** bzw. **39b(γ)** hingegen durch mehrmaliges Ausschütteln einer Chloroformlösung des Rohprodukts gegen Wasser, wobei die Amine aufgrund ihrer großen Polarität in die wässrige Phase übergehen. Das aufgrund des Benzolrings und der Hexylspacer unpolarere Rohprodukt **39b(β)** bzw. **39b(γ)** bleibt hingegen bevorzugt in der organischen Phase. Die Monomere **39b(α-γ)** wurden im Anschluss in einer säulenchromatographischen Reinigung über basisches Aluminiumoxid (Teilchengröße: 0,005–0,15 mm; pH-Wert: 9,5) mit Ethylacetat als mobiler Phase filtriert und so von nicht umgesetztem sekundären Amin und der einfach substituierten Komponente **55**, die als Nebenprodukt anfällt, befreit.

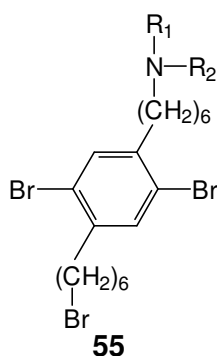


Abbildung 4.2: Nebenprodukt bei der Herstellung von **39b(α-γ)**

Die 1,4-Dibrombenzol-Derivate **39b(α-γ)** konnten so nahezu quantitativ in hoher Reinheit (> 98 %) erhalten werden. Hierbei musste das Aluminiumoxid durch Zugabe von Wasser desaktiviert werden. Diese Desaktivierung war notwendig, da die adsorptive Wechselwirkung der stark polaren Monomere **39b(β)** und **39b(γ)** mit dem gelieferten Säulenmaterial zu groß ist. Um die adsorptiven Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial weiter zu reduzieren, wurden zur Reinigung des Monomeren **39b(γ)** mit den sehr langen Oligoethylenoxid-Seitenketten dem Laufmittel zusätzlich 1,5 % NEt₃ zugesetzt. Die Reduktion der Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial beruht hier vermutlich vorwiegend darauf, dass durch die Zugabe des Triethylamins sämtliche Aminogruppen des Monomeren **39b(γ)** deprotoniert werden. Für das Monomere **39b(α)** war hingegen keine Desaktivierung des Säulenmaterials notwendig. In der nachfolgenden Tabelle sind die verwendeten Laufmittel sowie der prozentuale Anteil an zur Desaktivierung des Aluminiumoxids notwendigem Wasser wiedergegeben.

Tabelle 4.1: Bei der säulenchromatographischen Reinigung von **39b(α)**, **39b(β)** und **39b(γ)** über Al₂O₃ verwendete Laufmittel sowie der prozentuale Anteil des zur Desaktivierung des Al₂O₃ verwendeten Wassers

Monomer	Laufmittel	H ₂ O in Al ₂ O ₃ [Gew.-%]
39b(α)	Ethylacetat	0
39b(β)	Ethylacetat/Toluol (1:1)	6
39b(γ)	Ethylacetat/Toluol (2:1) + 1,5 % NEt ₃	15

Eine umfassende Aufklärung der Konstitution und der Reinheit der Monomere **39b(α-γ)** erfolgte mit Hilfe der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie, der 2D-NMR-Spektroskopie (COSYDF, HSQC) sowie der Massenspektrometrie. Die drei Monomere weisen in den ¹H- sowie den ¹³C-NMR-Spektren eine identische Signalstruktur bei gleicher chemischer Verschiebung δ der Absorptionen auf. Sie unterscheiden sich nur in der Intensität der Signale der Oxymethylen-Protonen im ¹H-NMR-Spektrum. In Abbildung 4.3 ist repräsentativ das ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum von **39b(γ)** sowie die zur Signalzuordnung gewählte Nummerierung der Wasserstoffatome aufgeführt. Zwischen $\delta = 1,30$ ppm und $\delta = 2,61$ ppm absorbieren die Protonen der aliphatischen Hexyl-Seitenketten, wobei man die Protonen H¹¹, H¹⁰, H¹² und H⁹ bei $\delta = 1,30$ ppm, $\delta = 1,32$ ppm, $\delta = 1,45$ ppm bzw. $\delta = 1,56$ ppm beobachtet. Die Protonen H⁸ der Methylen-Einheiten des Hexyl-Spacers, die direkt am Benzolring gebundenen sind, und die Methylen-Protonen H¹³, die direkt mit der Aminogruppe verknüpft sind, absorbieren bei tieferem Feld bei $\delta = 2,49$ ppm (H¹³) bzw. $\delta = 2,61$ ppm (H⁸). Bei $\delta = 2,68$ ppm (H^{14'}) und $\delta = 2,70$ ppm (H¹⁴) beobachtet man die charakteristischen Signale der Aminomethylen-Protonen. Die Absorptionen der Protonen der Methoxy-Endgruppen erkennt man bei $\delta = 3,32$ ppm (H^{20'}) und $\delta = 3,36$ ppm (H¹⁶), die der zur Aminofunktionalität β -ständigen Methylengruppen bei $\delta = 3,43$ ppm (H¹⁵) bzw. $\delta = 3,52$ ppm (H^{15'}). Die Oxymethylen-Protonen erscheinen im Bereich von $\delta = 3,54$ – $3,64$ ppm (H^{16'-19'}). Im Aromatenbereich beobachtet man die Absorption des Kernprotons H³ bei $\delta = 7,33$ ppm. Auch im ¹³C-NMR-Spektrum kann mit Hilfe von DEPT-Messungen und der 2D-NMR-Spektroskopie eine eindeutige Zuordnung der Signale erfolgen. Die Absorptionen der Kohlenstoffatome der Hexyl-Seitenketten beobachtet man bei $\delta = 26,54$ ppm (C¹²), $\delta = 27,08$ ppm (C¹¹), $29,14$ ppm (C¹⁰), $29,67$ ppm (C⁹) und $\delta = 35,35$ ppm (C⁸). Das Signal der C-Atome der Aminomethylengruppen C^{14'} bzw. C¹⁴ erkennt man bei $\delta = 53,71$ ppm, das zur Aminofunktionalität α -ständige Kohlenstoffatom C¹³ absorbiert bei $\delta = 55,22$ ppm. Bei $\delta = 58,73$ (C^{20'}) und $\delta = 58,91$ ppm (C¹⁶) treten die charakteristischen Absorptionen der C-Atome der Methoxy-Endgruppen auf. Die Signale der Oxymethylenkohlenstoffatome beobachtet man bei $\delta = 69,79$ ppm (C^{19'}) und im Bereich von $\delta = 70,47$ ppm bis $\delta = 70,54$ ppm (C^{16'-18'}). Die zur Aminogruppe β -ständigen Methylengkohlenstoffatome absorbieren bei $\delta = 69,98$ ppm (C^{15'}) und $\delta = 71,38$ ppm (C¹⁵). Die aromatischen C-Atome erscheinen bei $\delta = 122,95$ ppm (C¹), $\delta = 133,65$ ppm (C³) und

$\delta = 141,13$ ppm (C^2). Beide NMR-Spektren zeigen, dass **39b**(γ) über eine wohldefinierte Konstitution verfügt und darüber hinaus in der gewünschten hohen Reinheit als Monomeres für die Suzuki-Polykondensation synthetisiert wurde.

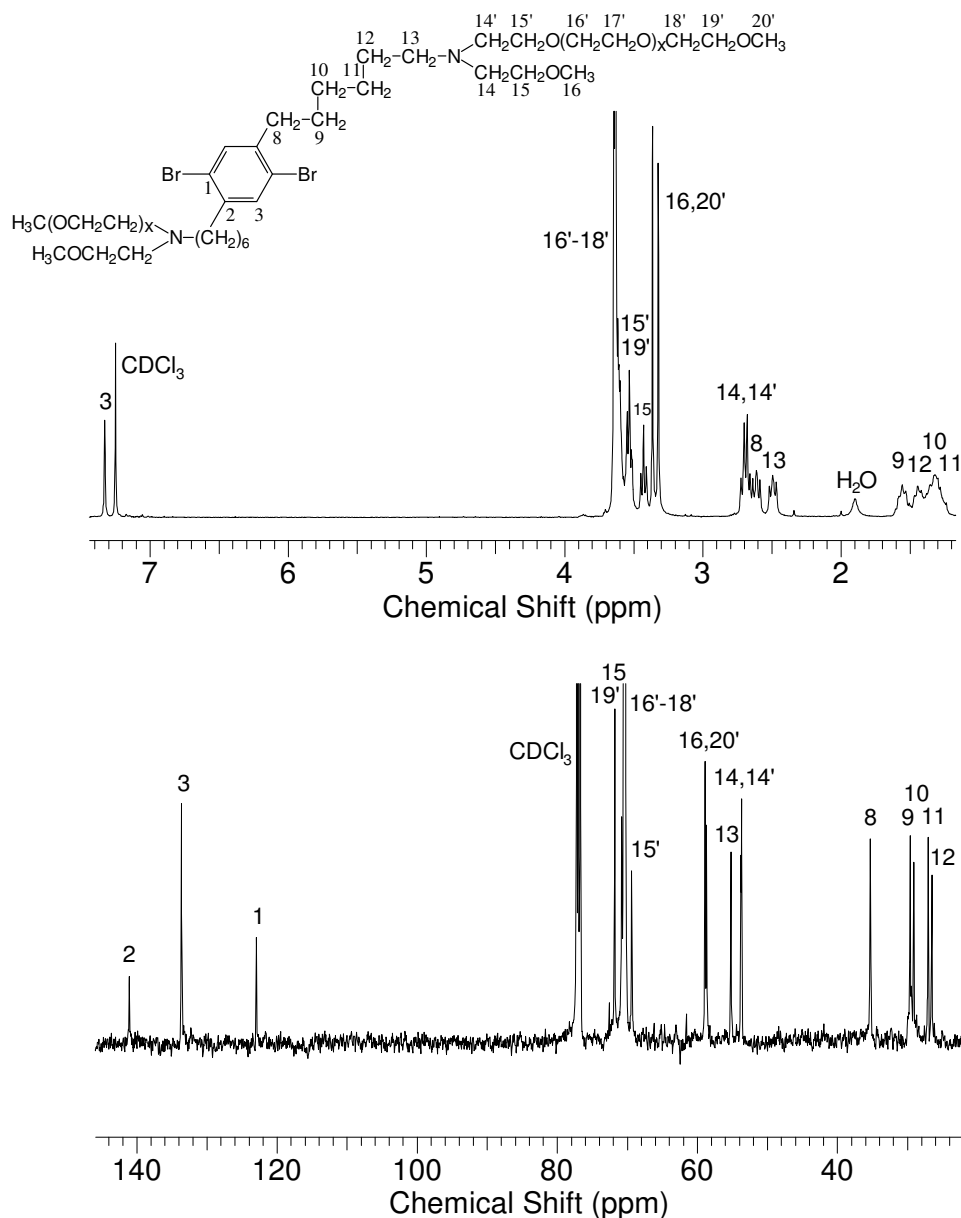


Abbildung 4.3: ^1H -NMR und ^{13}C -NMR-Spektren von Monomer **39b**(γ) (CDCl_3 , 25 °C)

Da bei der Herstellung des Monomeren **39b**(γ) ein sekundäres Amin **45** γ verwendet wurde, welches eine Molekulargewichtsverteilung aufweist (Schema 4.4), besteht auch **39b**(γ) nicht aus einer wohldefinierten Verbindung, sondern aus einem Gemisch von Dibrombenzol-Derivaten, die sich in der Länge der Oxyethylen-Substituenten unterscheiden. Da für die später folgende AA/BB-Suzuki-Polykondensation die exakte Einwaage des Monomeren **39b**(γ) von enormer Wichtigkeit ist, wurde das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n von **39b**(γ) zusätzlich mit Hilfe der MALDI-TOF-Massenspektrometrie

bestimmt (Abbildung 4.4). Auf die MALDI-TOF-Massenspektroskopie wurde zurückgegriffen, da durch die universelle Kalibrierung (Polyethylenglykolstandard) die mittleren Molmassen oligomerer Verbindungen oft sehr genau bestimmt werden können (Absolutmethode). Die mittleren Molmassen (M_w , M_n) ergeben sich hierbei aus den Verhältnissen der Flächen der Massenpeaks. Fehler bei dieser Bestimmungsmethode können sich allerdings z. B. durch eine molekulargewichts-abhängige Verdampfungsrate ergeben. Daher bedürfen die so ermittelten Werte stets einer Bestätigung mit Hilfe anderer Techniken.

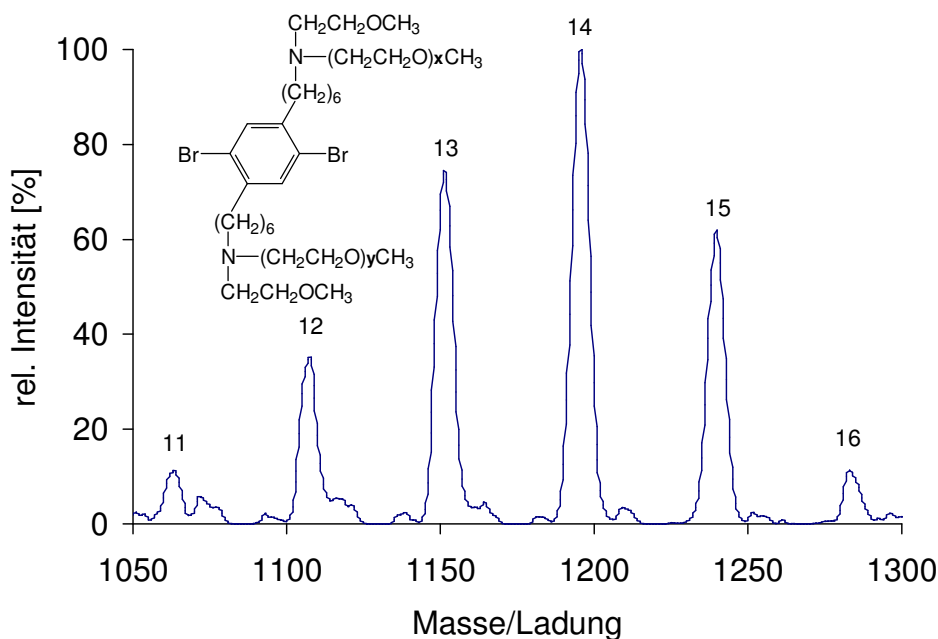
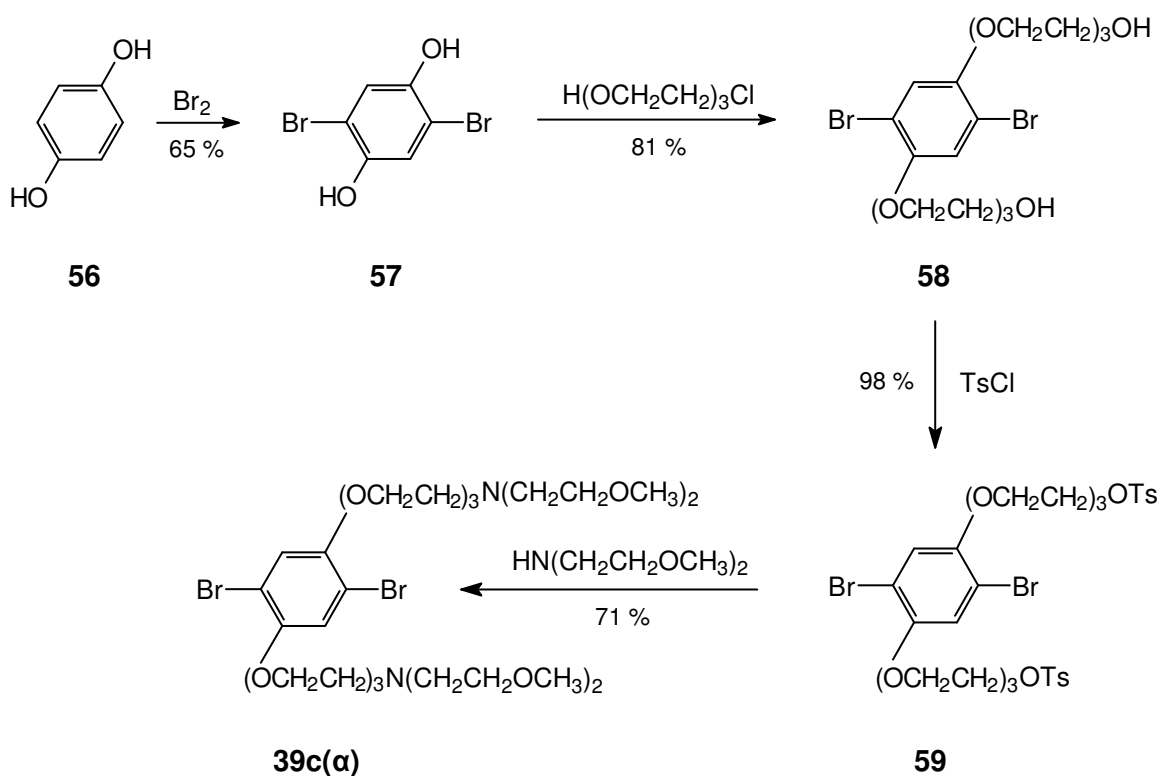


Abbildung 4.4: MALDI-TOF-Massenspektrum des 1,4-Dibrombenzol-Monomeren **39b(γ)** (CuCl als Salzzusatz, 1,8,9-Trihydroxyanthracen-Matrix, Polyethylenglykolkalibrierung)

Im dargestellten Massenspektrum können die 1,4-Dibrombenzol-Derivate mit unterschiedlicher Länge der Oxyethylen-Substituenten eindeutig in Form ihrer Protonenaddukte nachgewiesen werden. Auch lässt sich deutlich eine Intensitätsverteilung der einzelnen Massenpeaks erkennen. Geht man von der in Abbildung 4.4 dargestellten allgemeinen Strukturformel des Monomerengemisches **39b(γ)** aus, so entspricht die Zahl über den Signalen der Summe der Ethoxy-Wiederholungseinheiten ($x+y$) an den zwei Aminogruppen. So steht das erste Signal in Abbildung 4.4 z. B. für ein Monomer, welches neben der kurzen Methoxyethylgruppe eine Oligoethylenoxiddkette mit $x = 5$ Wiederholungseinheiten und eine Oligoethylenoxiddkette mit $y = 6$ Wiederholungseinheiten aufweist. Die Massendifferenz zwischen den einzelnen Signalen beträgt 44 g/mol. Sie entspricht damit genau einer Ethoxy-Wiederholungseinheit CH_2CH_2O . Für das Monomerengemisch ergibt sich aus dieser Analyse letztlich ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 1184 g/mol.

4.1.3 Darstellung des 1,4-Dibrombenzol-Derivates **39c(α)**

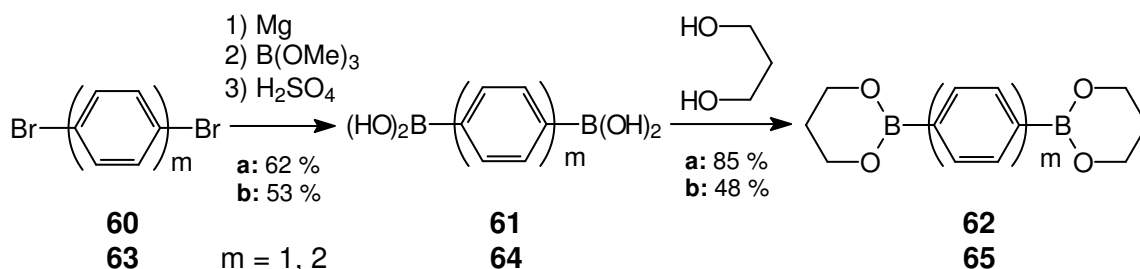
Die Darstellung von **39c(α)** erfolgte nach einer von P. Wittmeyer entwickelten Synthese gemäß Schema 4.5^{78,97}. Im ersten Schritt der Reaktionssequenz erfolgte die zweifache Bromierung von Hydrochinon **56** in 2,5-Position⁹⁸. Danach folgte eine Veretherung von **57** mit 2-(2-(2-Chlorethoxy)-ethoxy)-ethanol mit Kalium-*tert*-butanolat in *tert*-Butanol⁹⁹. Anschließend wurden die Hydroxygruppen von **58** durch Umsetzung mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid vollständig tosyliert¹⁰⁰ und das Rohprodukt von **59** mit einem großen Überschuss an Bis(2-methoxyethylamin) in das Monomer **39c(α)** überführt. Der große Überschuss an sekundärem Amin diente zum einen der Vermeidung einer Quaternisierung der Aminogruppen und zum anderen der Sicherstellung einer quantitativen Umsetzung. Nachdem das überschüssige Amin im Hochvakuum entfernt worden war, erhielt man das Monomere **39c(α)** nach säulenchromatographischer Reinigung über Kieselgel in einer Ausbeute von 71 % in hoher Reinheit (> 98 %).



Schema 4.5

4.1.4 Darstellung der Diboronsäuren **61** und **64** und deren zyklischer Ester **62** und **65**

Die für die AA/BB-Suzuki-Polykondensation gemäß Schema 3.1 als weitere Monomere benötigten 1,3-Propandiolester der 1,4-Benzoldiboronsäure **62** bzw. der 4,4'-Diphenyldiboronsäure **65** wurden in Analogie zu in der Literatur beschriebenen Synthesen hergestellt^{76,86}.



Schema 4.6

Im ersten Reaktionsschritt wurden die Dibromide **60** und **63** mit Magnesium in Tetrahydrofuran in die Di-Grignard-Verbindungen überführt, dann bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einer Lösung von Trimethylborat in Diethylether getropft und schließlich mit verdünnter Schwefelsäure zu **61** bzw. **64** hydrolysiert. Im zweiten Schritt der Reaktionssequenz erfolgte die Veresterung von **61** und **64** mit 1,3-Propandiol in Methylenchlorid unter azeotroper Entfernung des bei der Umsetzung entstandenen Wassers. Nach mehrmaliger Umkristallisation aus Methylenchlorid oder Aceton wurde **62** in 53 %iger und **65** in 48 %iger Ausbeute in hoher Reinheit ($> 98\%$, $^1\text{H-NMR}$) erhalten. Die molekulare Konstitution aller Zwischenprodukte sowie der Monomere **62** und **65** wurde mit Hilfe der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie der Massenspektrometrie belegt (siehe: Experimenteller Teil).

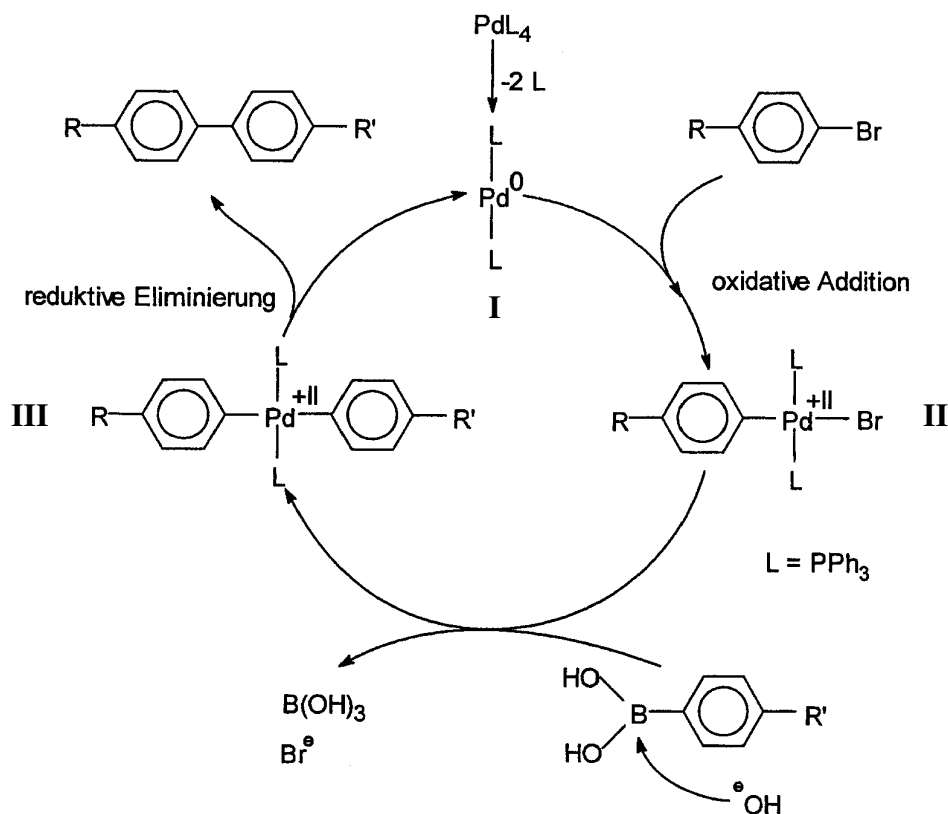
4.2 Polymersynthesen

4.2.1 Palladium-katalysierte Polykondensation (Suzuki-Kupplung)

Die Darstellung der Precursor-PPPs beruht auf der Palladium-katalysierten Aryl-Aryl-Kupplungsreaktion nach Suzuki^{101,102,103} und Miller¹⁰⁴. Sie ermöglicht eine schonende und regiospezifische Verknüpfung zwischen Arylboronsäuren bzw. ihren zyklischen Estern und Arylhalogeniden in Gegenwart einer Base. Sie wird hauptsächlich in heterogenen Systemen unter Einsatz von Palladium(0)-Katalysatoren oder Palladium(II)-Spendern in Verbindung mit Phosphin-Liganden durchgeführt.

4.2.2 Der Katalysezyklus

Nach heutigen Kenntnissen verläuft der Katalysezyklus der Palladium-katalysierten Suzuki-Reaktion unter Verwendung von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ als Vorstufe der katalytisch aktiven Spezies nach folgendem Mechanismus (Schema 4.7)^{105,106,107}.



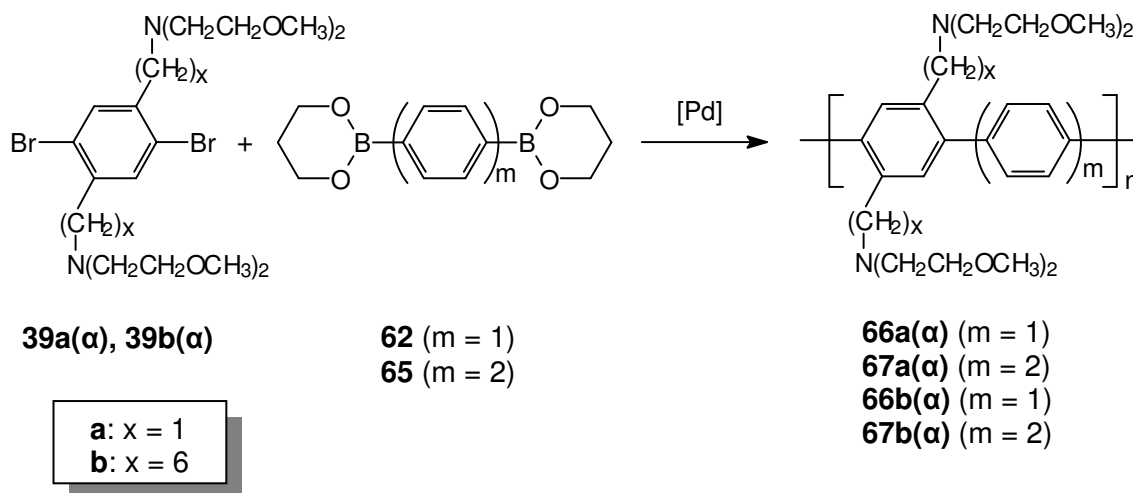
Schema 4.7

Im ersten Schritt des Katalysezyklus spaltet der Pd^0L_4 -Komplex (18 Elektronen-Komplex) zwei Liganden (L) ab und geht in eine koordinativ ungesättigte, aktive Spezies Pd^0L_2 (**I**) (14 Elektronen-Komplex) über. Hierbei ist das Metall tetraedrisch von jeweils zwei Phosphinliganden und zwei (nur schwach koordinierenden) Solvensmolekülen umgeben^{101,108}. Durch die Insertion der aktiven Pd(0) -Spezies in die Halogen-Aryl-Bindung im Sinne einer oxidativen Addition entsteht ein Pd(II) -Metallkomplex (**II**). Im darauffolgenden Reaktionsschritt erfolgt nach Aktivierung der Boronsäurefunktionalität durch die Anlagerung einer Base (*at*-Komplex) eine Transmetallierung, bei der eine Arylgruppe unter Abspaltung von Borsäure und einer Halogenfunktionalität am Palladium angelagert wird^{105,106}. Es ist aber auch denkbar, dass die Halogengruppe von Komplex (**II**) durch die Base substituiert wird und dadurch ein hochreaktiver Pd(II) -Komplex gebildet wird. Dieser reagiert dann mit der Boronsäure zu (**III**)¹⁰⁹. In der abschließenden reduktiven Eliminierung wird unter Rückbildung der aktiven Pd^0L_2 -Spezies (**I**) eine Aryl-Aryl-Bindung geknüpft.

Als Nebenreaktionen der Suzuki-Kupplung werden die Reduktion der Halogentermini⁴⁰, die Hydrolyse der Boronsäuregruppe¹¹⁰ sowie die Selbst-Kupplung der Arylboronsäuren¹⁰⁹ beschrieben. Außerdem kann es zu einer Insertion der aktiven Pd(0)-Spezies in die Phosphor-Kohlenstoff-Bindung des Phosphin-Liganden kommen^{111,112}. Diese Nebenreaktion führt nicht nur zum Einbau von Phenyl-Kettenenden in das Poly(*p*-phenylen)-Rückgrat, sondern es entstehen auch strukturelle Defekte in Form von verzweigten Strukturen, die über flexible phosphorhaltige Einheiten verbrückt sind^{113,114}. Diese Austauschreaktion kann durch den Einsatz von Palladium-Katalysatoren mit voluminösen Gruppen am Phosphor, wie z. B. im Tri(*o*-tolyl)phosphin^{113,114} [Pd⁰(P(*o*-Tol)₃)₃] oder im Tri(*p*-tolyl)phosphin^{115,116} [Pd⁰(P(*p*-Tol)₃)₃], zurückgedrängt werden.

4.2.3 Syntheseoptimierung mit Hilfe der Modellpolymere **66a(α)**, **67a(α)**, **66b(α)** und **67b(α)**

In Modellversuchen wurden die Precursor-Polymere **66a(α)**, **67a(α)**, **66b(α)** und **67b(α)** gemäß Schema 4.8 durch Suzuki-Kupplung der Monomere **39a(α)** und **39b(α)** sowie der Diboronsäureester **62** bzw. **65** hergestellt.



Schema 4.8: Polykondensationen zur Analyse des Einflusses der Aminogruppe in der Pd-katalysierten Suzuki Reaktion

Am Anfang sollten die optimalen Synthesebedingungen zur Kupplung der neuartigen Monomere **39a(α)** und **39b(α)** mit Aminogruppen in den Seitenketten herausgefunden werden. Hierbei stand die Frage im Vordergrund, ob und in welcher Weise die Aminofunktionalitäten die Pd-katalysierte Polykondensation beeinflussen. Des Weiteren sollte untersucht werden, ob eine unterschiedliche Länge und Konstitution des Spacers zwischen der tertiären Aminogruppe und dem aromatischen Ring zu unterschiedlichen Polymerisa-

tionsgraden führt. Aus Vorarbeiten⁷⁷ lag die Vermutung nahe, dass Aminogruppen, die in β -Position der 1,4-Dibrombenzol-Derivate angeordnet sind, den Katalysezyklus sehr effizient stören. Auch sollte untersucht werden, ob die Verwendung des 4,4'-Biphenyldiboronsäureesters **65** anstelle des 1,4-Benzoldiboronsäureesters **62** in der Suzuki-Polykondensation den Polymerisationsgrad sowie die Löslichkeit der Produkte beeinflusst. Zur Syntheseoptimierung sollte zunächst das Modellpolymer **66a(a)** aus den Monomeren **39a(a)** und **62** gemäß Schema 4.8 synthetisiert werden. Dafür wurde neben dem Lösungsmittel die Konzentration und Art der Base variiert. Außerdem wurde eine Reihe von Experimenten durchgeführt, bei denen der Katalysator und dessen Einsatzmenge verändert wurden. Hierbei wurde zum einen auf die Pd(0)-Katalysatoren Pd(PPh₃)₄⁷¹ und Pd(P(*p*-Tol)₃)₃¹¹⁷, die durch Umsetzung von Palladiumchlorid mit Triphenylphosphin¹¹⁸ bzw. Tri-*p*-tolylphosphin¹¹⁹ mit Hydrazin in DMSO synthetisiert wurden, zurückgegriffen. Zum anderen wurden die Pd(II)-Systeme PdCl₂(dppf)¹²⁰ bzw. Pd(OAc)₂^{68,121} verwendet. Als heterogene Reaktionssysteme wurden entweder THF/Wasser mit NaHCO₃^{122,123} bzw. Na₂CO₃ oder Toluol/Wasser mit Na₂CO₃^{21,57,119} eingesetzt. Generell wurden äquimolare Mengen der Comonomere unter intensiver Phasendurchmischung in Gegenwart von 0,2 bis 1 mol% Palladium-Katalysator für eine Woche unter Rückfluss erhitzt. Nach drei bis vier Tagen wurden zwischen 0,1 und 0,2 mol% des Palladiumkatalysators und 5 mol% des Diboronsäureesters **62** nachdosiert, um eine Kompensation des durch „Homokupplung“ schneller abreagierenden 1,4-Diboronsäureesters zu erreichen^{77,109}. Durchweg wurde allen Ansätzen 24 Stunden vor Reaktionsende ein Überschuss an Brombenzol zugefügt, um endständige Boronsäure-Funktionalitäten durch Überführung in Phenyl-Endgruppen zu verschließen. Das „Verschließen“ der Endgruppen ist sehr wichtig, da bei unvollständiger Reaktion der Boronsäure-Endgruppen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den freien Hydroxygruppen der Boronsäure zu Assoziaten führen, die bei den nachfolgenden Charakterisierungen häufig stören. Unter Wasserabspaltung ist sogar die Bildung von Anhydriden möglich^{21,57}. Die entstandenen Polymere wurden in einem 10-fachen Überschuss an *n*-Hexan bzw. Methanol zur Fällung gebracht.

Bei der Untersuchung, welches System sich für die Suzuki-Kupplung am besten eignet, wurde zunächst auf die Palladium(0)-Katalysatoren aus Vorgängerarbeiten^{21,57,59}, Pd(PPh₃)₄ und Pd(P(*p*-Tol)₃)₃, zurückgegriffen. Es stellte sich heraus, dass das System Toluol/wässrige Na₂CO₃-Lösung gegenüber dem System THF/wässrige NaHCO₃-Lösung unter gleichen sonstigen Reaktionsbedingungen wesentlich niedrigere Polymerisationsgrade lieferte. Das Produkt zeichnete sich hier durch eine ölige Konsistenz aus und war nicht zur Fällung zu bringen. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten eine Vielzahl von Absorptionen im Aromatenbereich, die auf Katalysatorreste und Kettenendgruppen zurückzuführen sind. Der aus dem NMR-Spektrum abgeschätzte Polymerisationsgrad ergab ein $P_n < 5$. Das System THF/wässrige NaHCO₃-Lösung lieferte hingegen Produkte, die sich aus *n*-Hexan als flockiger Niederschlag und in Ausbeuten von

bis zu 32 % fällen ließen. Die NMR-Spektren zeigten eine wesentliche Verringerung der Endgruppenabsorptionen im Aromatenbereich. Die Ursache für die geringeren Polymerisationsgrade im System Toluol/Wasser mit Na_2CO_3 als Base könnte darin liegen, dass das Toluol für das polare Monomere **39a(a)** und das entstehende polare Polymer **66a(a)** ein zu schlechtes Lösungsmittel darstellt. Folglich wäre **39a(a)** im heterogenen System Toluol/Wasser zu einem signifikanten Anteil in der wässrigen Phase gelöst. Das Comonomer **62** und der Pd-Katalysator lösen sich hingegen bevorzugt in der organischen Phase. Dies hätte einen negativen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit und würde als Folge davon zu vermehrten Nebenreaktionen und schließlich zu geringeren Polymerisationsgraden führen. In einer weiteren Reaktionsreihe wurde herausgefunden, dass die Verwendung der dem Reaktionssystem zugegebenen Base Na_2CO_3 anstelle von NaHCO_3 etwas geringere Polymerisationsgrade lieferte. Ein zu großer Überschuss der Base und des Katalysators ($> 1 \text{ mol}\%$) führten ebenfalls zu einer Abnahme des Polymerisationsgrades. Aus den oben genannten Gründen wurde in der Folgezeit stets das heterogene System THF/wässrige NaHCO_3 -Lösung mit Katalysatormengen $< 1 \text{ mol}\%$ verwendet.

Da sich das Polymer **66a(a)** gut in organischen Lösungsmitteln, wie z. B. Chloroform oder THF, lösen ließ, konnte dessen einheitliche Konstitution mit Hilfe der NMR-Spektroskopie belegt werden. In Abbildung 4.5 ist das ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von **66a(a)** inklusive der zur Signalzuordnung gewählten Nummerierung der Kohlenstoff- bzw. Wasserstoffatome wiedergegeben. Im ^1H -NMR-Spektrum treten alle erwarteten Absorptionen im richtigen Intensitätsverhältnis auf. Sie zeigen die für alle Polymere typische starke Verbreiterung und können eindeutig den Wiederholungseinheiten des Polymeren zugeordnet werden. Die Protonen der Aminomethylen-Gruppen H^{14} absorbieren bei $\delta = 2,79 \text{ ppm}$, die Methoxy- bzw. die Oxymethylen-Protonen bei $\delta = 3,29 \text{ ppm}$ (H^{16}) und $3,39 \text{ ppm}$ (H^{15}). Des Weiteren findet man die Absorption der Protonen des Methylen-Spacers bei $\delta = 3,74 \text{ ppm}$ (H^8). Im Aromatenbereich treten schließlich zwei charakteristische Absorptionen auf. Zum einen findet man bei $\delta = 7,47 \text{ ppm}$ ein Singulett der Protonen H^3 , und zum anderen beobachtet man bei $\delta = 7,64 \text{ ppm}$ ein Signal der Protonen H^5 am unsubstituierten Phenylenring. Zusätzlich können neben dem Lösungsmittelsignal (CDCl_3) einige Signale beobachtet werden, die phenyl-, brom- und wasserstofftragenden Endgruppen und Katalysatorresten zugeordnet werden können (*). Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **66a(a)** weist ebenfalls auf eine wohldefinierte PPP-Struktur hin. Die am Stickstoff gebundenen Kohlenstoffatome der Methylen-Einheiten erscheinen bei $\delta = 54,00$ (C^{14}) bzw. $\delta = 56,69 \text{ ppm}$ (C^8). Darauf folgen die charakteristischen Absorptionen der Methoxy- bzw. der Oxymethylen-C-Atome bei $\delta = 58,87$ (C^{16}) und $\delta = 71,32 \text{ ppm}$ (C^{15}). Die Signale der aromatischen Kohlenstoffatome treten bei $\delta = 129,31 \text{ ppm}$ (C^5), $131,52 \text{ ppm}$ (C^3) und $\delta = 135,35 \text{ ppm}$ (C^2) auf. Die Absorptionen der C-Atome, die das PPP-Rückgrat zusammenhalten, beobachtet man bei $\delta = 139,90 \text{ ppm}$ und $\delta = 140,99 \text{ ppm}$ (C^1 , C^4).

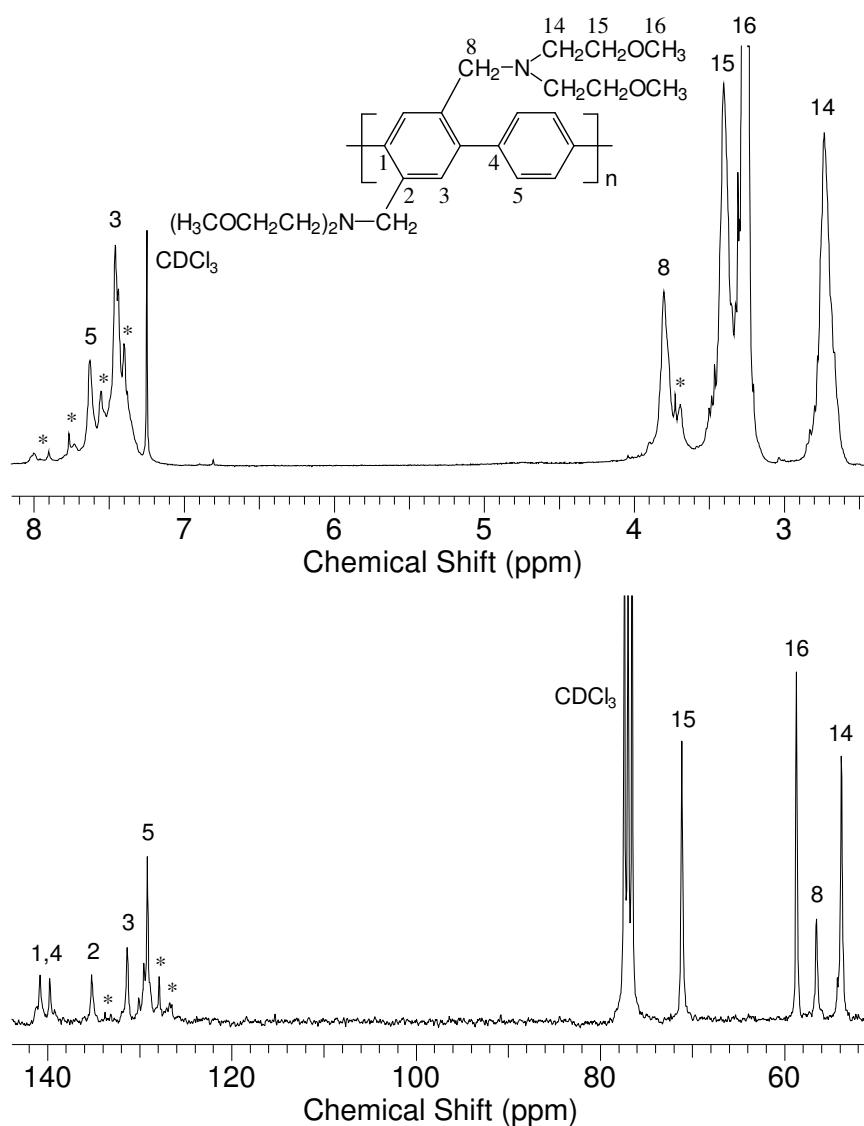


Abbildung 4.5: ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **66a(α)**, hergestellt im heterogenen System THF/wässrige NaHCO₃-Lösung mit Pd(P(*p*-Tol)₃)₃ als Katalysator (CDCl₃, 25° C)

Im Rahmen der hier beschriebenen NMR-Untersuchungen konnte sichergestellt werden, dass unter den gewählten Synthesebedingungen konstitutionell wohldefinierte PPP-Derivate von **66a(α)** erhalten wurden. Außerdem wurden im Rahmen der Meßgenauigkeit der NMR-Methode keine Signale beobachtet, die auf 1,2- bzw. 1,3-Verknüpfung der Phenyleneinheiten hindeuten. Diese Strukturelemente würden sich in ihrer chemischen Verschiebung von den 1,4-Verknüpfungen des PPPs **66a(α)** deutlich unterscheiden. So zeigten Modellstudien, dass meta-verknüpfte Oligophenylene im ¹³C-NMR-Spektrum relativ unabhängig von anderen strukturellen Gegebenheiten eine charakteristische Absorption bei $\delta = 125$ ppm aufweisen¹²⁴. Aufgrund der relativ hohen Intensität der zusätzlich auftretenden Endgruppenabsorptionen (*) können mittlere Polymerisationsgrade von $P_n \approx 10$ abgeschätzt werden.

Zur genaueren Charakterisierung wurde das Modellpolymere **66a(a)** mit Hilfe der MALDI-TOF-Massenspektrometrie und der Gelpermeationschromatographie (Abbildung 4.8) untersucht. Ziel der MALDI-TOF-Experimente sollte es sein, aus der Art der gefundenen Endgruppen die Ursachen für den geringen Polymerisationsgrad von **66a(a)** zu erkennen. Mit Hilfe der GPC-Experimente sollte **66a(a)** hinsichtlich seiner Molmassen und Molmassenverteilungen näher untersucht werden und aus dem erhaltenen mittleren Molekulargewicht M_n der Polymerisationsgrad P_n abgeschätzt werden. In Abbildung 4.6 ist ein repräsentatives Massenspektrum von **66a(a)** dargestellt. Die Untersuchungen erfolgten in 1,8,9-Trihydroxyanthracen als Matrix.

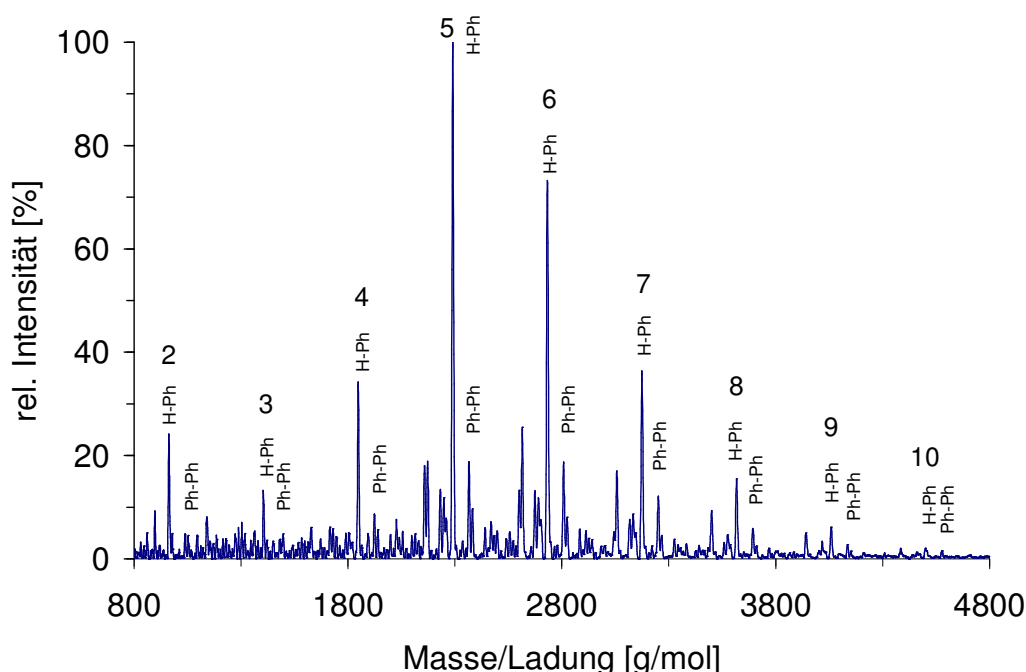


Abbildung 4.6: MALDI-TOF-Massenspektrum des Modellpolymeren **66a(a)**, hergestellt im heterogenen System THF/wässrige NaHCO_3 -Lösung mit $\text{Pd}(\text{P}(p\text{-Tol})_3)_3$ als Katalysator (ohne Salzzusatz, 1,8,9-Trihydroxyanthracen-Matrix, Polyethylenglykolkalibrierung)

In dem dargestellten Massenspektrum sind Signalgruppen erkennbar, die im Masse-Ladungs-Verhältnis einen Abstand von $m/z = 442$ g/mol voneinander aufweisen, was exakt der Molmasse einer Wiederholungseinheit des Polymeren **66a(a)** entspricht. Die Zahlen geben den entsprechenden Polymerisationsgrad n von **66a(a)** an und können jeweils den einfach geladenen Protonenaddukten der Molekülonen mit einer Wasserstoff- und einer Phenyl-Endgruppe (H-Ph) zugeordnet werden. Zusätzlich beobachtet man in jeder Signalgruppe einen Peak geringerer Intensität bei einem etwas höheren Masse-Ladungs-Verhältnis, der von Molekülonen mit zwei Phenyl-Endgruppen (Ph-Ph) stammt. Die hohe Anzahl der detektierten Phenyl-Endgruppen lässt auf eine ebenso große Zahl an Boronsäure-Endgruppen nach einer Reaktionszeit von sechs Tagen schließen, da durch anschließende Zugabe von Brombenzol aus einer Boronsäure- eine Phenyl-Endgruppe entsteht. Dies deutet darauf hin, dass durch die Nachdosierung des Diboronsäureesters **62**

ein Unterschuss des Esters im Verlaufe der Suzuki-Reaktion⁹⁷ vermieden werden kann. Auf Grund dessen, dass keine Brom-Endgruppen nachgewiesen werden konnten, kann jedoch auch davon ausgegangen werden, dass bei der Nachdosierung wahrscheinlich zu früh ein deutlich zu großer Überschuss an Diboronsäureester zugegeben wurde. Durch die Vielzahl der Phenyl-Endgruppensignale wird ebenfalls deutlich, dass sämtliche Boronsäure-Endgruppen abreagiert haben und somit eine Bildung von Endgruppenassoziaten sowie Anhydriden ausgeschlossen werden kann. Weiter kann eindeutig sichergestellt werden, dass Produktfraktionen mit mindestens 10 Wiederholungseinheiten erhalten wurden. Weitere Signale im Spektrum werden von Nebenprodukten der Kondensationsreaktion sowie Fragmenten des Polymeren, die bei der MALDI-Massenspektrometrie ebenfalls in geringem Maße entstehen, hervorgerufen. Die mittels der MALDI-TOF-Massenspektrometrie erhaltenen Ergebnisse führen zu dem Schluss, dass zum Erreichen eines höheren Polymerisationsgrades von **66a(α)** die nachdosierte Menge an Diboronsäureester reduziert werden müsste.

Aus dem Massenspektrum allein lässt sich jedoch keine präzise Aussage bezüglich der Molekulargewichtsverteilung und des mittleren Polymerisationsgrades treffen, da eine Reihe von Fehlerquellen die Ergebnisse verfälschen können¹²⁵. Eine schlechtere Überführung der höhermolekularen Makromoleküle in die Gasphase führt z. B. zu einer Unterschätzung der Molmasse.

Um genauere Aussagen bezüglich der Molmasse sowie der Molekulargewichtsverteilung zu erhalten, wurde das Polymer **66a(α)** mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie untersucht. Es sollte festgestellt werden, ob die Pd(0)-Katalysatoren Pd(PPh₃)₄ sowie Pd(P(*p*-Tol)₃)₃ unterschiedliche Polymerisationsgrade ergeben. Als Elutionsmittel diente THF. Für die Kalibrierung wurden Polystyrolstandards bekannter Molmassen verwendet. In Abbildung 4.8 sind die GPC-Kurven [rote Kurve: Pd(PPh₃)₄ und blaue Kurve: Pd(P(*p*-Tol)₃)₃] und in Tabelle 4.2 die Molekulargewichte (M_n bzw. M_w), Polydispersitäten (PD), Polymerisationsgrade (P_n) sowie die Ausbeuten der beiden aus *n*-Hexan gefällten Produkte wiedergegeben. Daraus geht hervor, dass für **66a(α)** mit beiden Pd(0)-Katalysatoren nahezu gleiche zahlenmittlere Molekulargewichte M_n erhalten wurden. Bei der weiteren Interpretation der Ergebnisse muss aber berücksichtigt werden, dass die verwendeten Produkte gefällt und damit oligomere Bestandteile in nicht repräsentativer Weise entfernt wurden. Außerdem ist zu berücksichtigen, dass Polystyrol aufgrund seiner Knäuelform für die kettensteifen PPP's kein optimaler Standard ist. Die ermittelten Polymerisationsgrade ($P_n \approx 11$) von Polymer **66a(α)** liegen allerdings trotz der Syntheseoptimierung im System THF/wässrige NaHCO₃-Lösung mit den Pd(0)-Katalysatoren unter den erwarteten Werten. In der Literatur erreichen die ähnlich aufgebauten Systeme **68** (Abbildung 4.7) von Wegner *et al.*⁷¹ und die Precursor-Polymere **69** (Abbildung 4.7) von Rehahn *et al.*⁴⁸ Polymerisationsgrade von $P_n \approx 15$ bzw. $P_n \approx 30$ bei einer Ausbeute > 90 %. Sie besitzen jedoch keine Aminogruppen. Daraus kann geschlossen werden, dass vermutlich die

Aminofunktionalitäten für die Limitierung des Polymerisationsgrades durch Störung des Katalysezykluses zumindest mitverantwortlich sind.

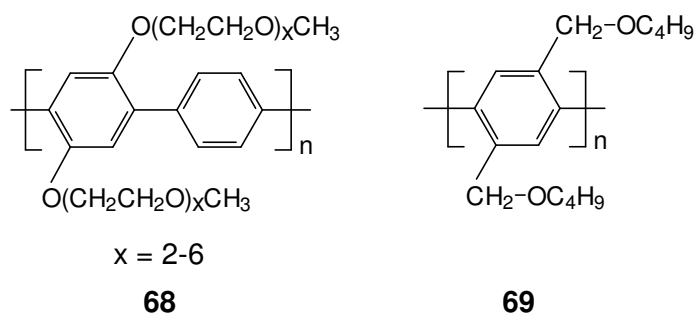


Abbildung 4.7: Strukturformel der Polymere **68**⁷¹ und **69**⁴⁸

Betrachtet man die Systeme von Reynolds *et al.*^{68,121}, dessen Precursor-Polymerere **34** (Abbildung 1.8) ebenfalls aus einem Benzoldiboronsäureester und einem Dibromid mit einer tertiären Aminofunktion hergestellt werden, so weisen diese im Vergleich zu **66a(a)** relativ hohe Polymerisationsgrade von $P_n = 20-30$ auf. Die Aminofunktionen sind dort aber nicht wie beim 1,4-Dibrombenzol-Derivat **39a(a)** in β -Position, sondern mittels einer Ethoxygruppe in δ -Position an das Polymerrückgrat angebunden. Dies führt zu dem Schluss, dass durch längere Spacer zwischen tertiärer Aminogruppe und Aromat eine Wechselwirkung der Aminogruppen mit der Pd-Spezies weitgehend vermieden werden konnte. Anstelle der Pd(0)-Katalysatoren wurden von Reynolds *et al.*^{68,121} weiterhin die Pd(II)-Quellen PdCl₂(dppf) und Pd(OAc)₂ verwendet. Um sicherzustellen, dass nicht die Art des Katalysators, sondern tatsächlich die Spacerlänge für die niedrigen Polymerisationsgrade von **66a(a)** verantwortlich ist, wurde der Precursor im Folgenden nochmals analog den Reynold'schen Systemen mit den beiden Pd(II)-Katalysatoren im heterogenen System THF/wässrige NaHCO₃-Lösung hergestellt. Die synthetisierten Polymere wurden dann mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie und der NMR-Spektroskopie untersucht. In Abbildung 4.8 sind neben den schon vorher diskutierten Pd(0)-katalysiert hergestellten Modellpolymeren **66a(a)** auch die GPC-Kurven (RI-Detektion) der Precursoren dargestellt, die mittels der beiden Pd(II)-Katalysatoren PdCl₂(dppf) (grüne Kurve) bzw. Pd(OAc)₂ (schwarze Kurve) hergestellt wurden. Jedoch muss berücksichtigt werden, dass bei der Aufarbeitung der Pd(II)-katalysierten Systeme - anders als bei den Pd(0)-katalysiert hergestellten Precursoren - keine Fällung aus *n*-Hexan durchgeführt wurde.

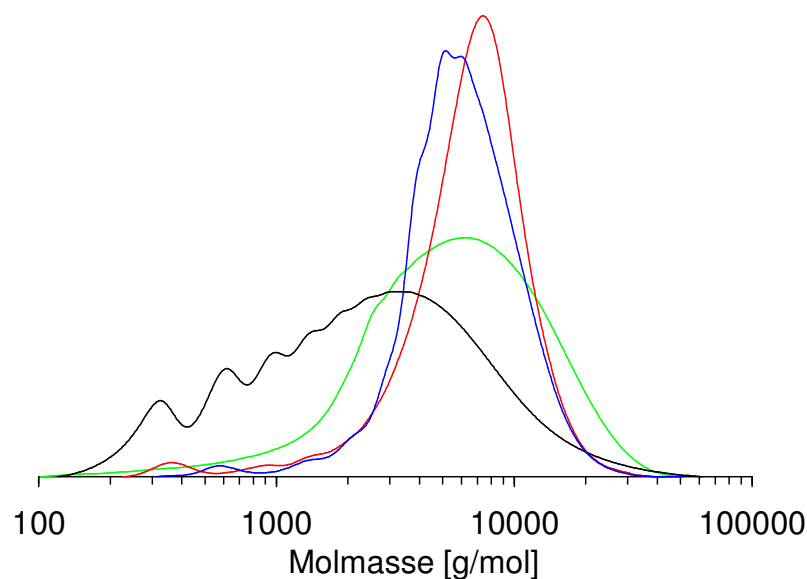


Abbildung 4.8: Gelpermeationschromatographisch bestimmte Verteilungskurven der Molekulargewichte des Modellpolymeren **66a(α)**, hergestellt mit (—) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, (—) $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$, (—) $\text{Pd}(\text{P}(p\text{-Tol})_3)_3$ und (—) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ als Katalysator im heterogenen System THF/wässrige Na_2CO_3 -Lösung (RI-Detektion, Kalibration mittels Polystyrol-Standards, Temperatur: 30 °C, Lösungsmittel: THF)

Tabelle 4.2: Ergebnisse der gelpermeationschromatografischen Untersuchungen des Modellpolymeren **66a(α)**, hergestellt mit Pd(0)-Quellen als Katalysator (Fällung der Polymere aus *n*-Hexan)

Pd(0)-Quelle	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	Ausbeute [%]	P_n	PD
$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	4849	7611	36	11	1,57
$\text{Pd}(\text{P}(p\text{-Tol})_3)_3$	4779	6474	32	11	1,35

Tabelle 4.3: Ergebnisse der gelpermeationschromatografischen Untersuchungen des Modellpolymeren **66a(α)**, hergestellt mit Pd(II)-Quellen als Katalysator (keine Fällung der Polymere)

Pd(II)-Quelle	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	P_n	PD
$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	1286	3638	3	2,83
$\text{PdCl}_2(\text{dppf})$	3271	7402	7	2,26

Es ist deutlich erkennbar, dass bei Verwendung der Pd(II)-Katalysatoren zur Herstellung von **66a(α)** (Tabelle 4.3) das $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ -System (schwarze Kurve) nur zu einem sehr niedrigen zahlenmittleren Molekulargewicht von $M_n = 1286$ g/mol führt. Man kann in der Verteilungskurve im niedermolekularen Bereich sehr deutlich die einzelnen Oligomerenpeaks erkennen. In Analogie zu den Reynolds'schen Polymeren weist das mit dem Pd(II)-Katalysator $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ (grüne Kurve) hergestellte Polymere einen höheren Polymerisa-

tionsgrad ($M_n = 3271$ g/mol) auf. Mit den beiden Pd(0)-Katalysatoren Pd(PPh₃)₄ und Pd(P(*p*-Tol)₃)₃ (Tabelle 4.2) wurden dagegen - nach Fraktionierung - zahlenmittlere Molekulargewichte um $M_n \approx 4800$ g/mol erreicht. Die Kurven weisen erwartungsgemäß eine engere Molekulargewichtsverteilung ($PD \approx 1,5$) auf. Der Grund für die geringe Polydispersität ist eindeutig die Fällung der Polymere aus *n*-Hexan. Die Polydispersitäten liegen danach im Bereich der von G. Brodowski⁵⁷ dargestellten Polymere **16**, für die Uneinheitlichkeiten zwischen 1,6 und 1,8 erreicht wurden. Die GPC-Ergebnisse stehen auch im Einklang mit den NMR-spektroskopischen Untersuchungen von **66a(a)**. Daraus wird ersichtlich, dass die Endgruppensignale im Aromatenbereich der NMR-Spektren des mittels Pd(OAc)₂-katalysierten Polymeren wesentlich intensiver sind als für das Polymere, welches mit Hilfe des PdCl₂(dppf)-System synthetisiert wurde. Für die beiden mittels Pd(0)-Katalyse hergestellten Polymere wurden schwache Endgruppenabsorptionen mit nahezu der gleichen Intensität festgestellt. Aufgrund sämtlicher bisher diskutierten Ergebnisse wurde bei allen darauffolgenden Experimenten auf die Pd(0)-Katalysatoren Pd(PPh₃)₄ bzw. Pd(P(*p*-Tol)₃)₃ im Zweiphasensystem THF/Wasser zurückgegriffen.

Trotz einer weitgehenden Optimierung des Reaktionssystems wiesen die Polymere **66a(a)** immer noch sehr niedrige Polymerisationsgrade ($P_n = 11$) auf. Deshalb lag die schon vorher diskutierte Vermutung nahe, dass die geringen Polymerisationsgrade von **66a(a)** auf eine Wechselwirkung der tertiären Aminofunktionen des 1,4-Dibrombenzol-Derivates **39a(a)** mit der aktiven Pd-Spezies zurückzuführen sind, wobei der geringe Abstand der Aminogruppen (β -Position) zum Reaktionszentrum womöglich einen entscheidenden Einfluss hat. Anstelle des Monomeren **39a(a)** mit Methylenspacer wurde deshalb im Folgenden auf das Monomere **39b(a)** mit Hexylspacer zwischen Aminofunktion und Aromat zurückgegriffen. Das unter Verwendung von **39b(a)** und **62** gemäß Schema 4.8 dargestellte Modellpolymer **66b(a)** wurde analog zu **66a(a)** in THF/wässriger NaHCO₃-Lösung mit einem der beiden oben genannten Pd(0)-Katalysatoren hergestellt. Durch Fällung in *n*-Hexan wurde **66b(a)** in 69 %iger Ausbeute erhalten. Anschließend erfolgte die Charakterisierung von **66b(a)** mit Hilfe der NMR-Spektroskopie, der MALDI-TOF-Massenspektrometrie und der Gelpermeationschromatographie unter exakt den gleichen Bedingungen wie bei **66a(a)**. Da das PPP **66b(a)** in gängigen organischen Lösungsmitteln gut löslich war, konnte dessen einheitliche Konstitution mittels der NMR-Spektroskopie belegt werden. In Abbildung 4.9 sind die Aromatenbereiche des ¹H-NMR-Spektrums von $\delta = 6,2$ ppm bis 8,4 ppm und des ¹³C-NMR-Spektrums von $\delta = 128$ ppm bis 140 ppm wiedergegeben. Die Absorptionen der Methoxyethyl-Seitenketten an den tertiären Aminogruppen sind identisch mit denen von **66a(a)** (Abbildung 4.5), die des Hexylspacers entsprechen denen von **39b(γ)** in Abbildung 4.3.

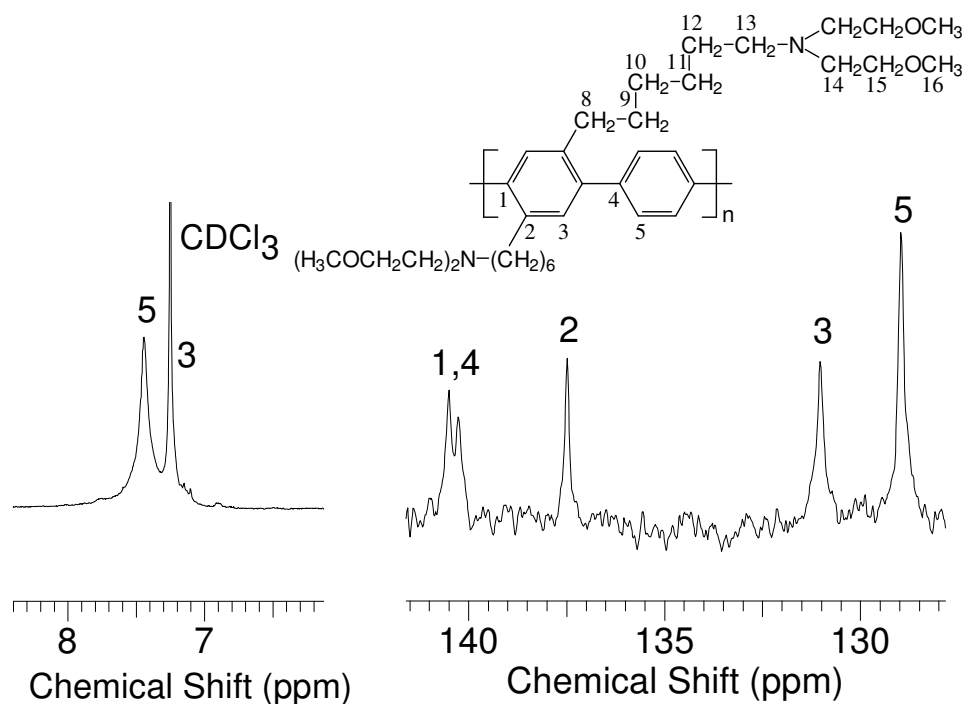


Abbildung 4.9: Aromatenbereich des ^1H - (links) und ^{13}C -NMR-Spektrums (rechts) von **66b(a)** (CDCl_3 , 25°C)

Im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet man die Signale der aromatischen Protonen H^3 und H^5 bei $\delta = 7,20$ ppm bzw. $\delta = 7,39$ ppm. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheinen die Kohlenstoffatome des PPP-Rückgrats bei $\delta = 129,11$ ppm (C^5), $\delta = 131,17$ ppm (C^3), $\delta = 137,62$ ppm (C^2), $\delta = 140,39$ ppm und $140,64$ ppm (C^1 , C^4). Im Vergleich zu Polymer **66a(a)** (Abbildung 4.5) beobachtet man nur sehr wenige und intensitätsschwache Endgruppensignale. Dies deutet auf einen wesentlich höheren Polymerisationsgrad hin. Die Erhöhung des Polymerisationsgrades durch den Einbau von Hexylspacern wird durch die GPC (Polystyrolkalibration; Lösungsmittel: THF; Temperatur: 30°C) von **66b(a)** bestätigt: Es wurde ein zahlenmittleres Molekulargewicht von $M_n = 12300$ g/mol bestimmt (RI-Detektion). Dies entspricht einem mittleren Polymerisationsgrad von $P_n = 21$. Damit liegt dieser Wert ungefähr doppelt so hoch wie für das Precursor-Polymer **66a(a)**. Die mit Hilfe der GPC ermittelten Molmassen stellen jedoch nur einen Anhaltspunkt für die Molmassen der PPP-Systeme dar. Grund hierfür ist die Stäbchengestalt der PPP's im Vergleich zur Knäuelform des Polystyrol-Standards. Die tatsächlichen Molmassen der hier analysierten PPP's sind deshalb vermutlich kleiner als die durch die GPC ermittelten Werte. Außerdem wurde **66b(a)** mittels der MALDI-TOF-Massenspektrometrie analysiert. Im Spektrum treten Signalgruppen auf, deren Masse-Ladungs-Verhältnis einen Abstand von $m/z = 583$ g/mol aufweisen, was der Molmasse einer Wiederholungseinheit von **66b(a)** entspricht. Man beobachtet außerdem, dass mit dieser Methode ein Maximum der Peakintensität bei 1800 g/mol auftritt und Moleküle mit einem Molekulargewicht über 6000 g/mol überhaupt nicht detektiert werden. Die mit dieser Methode gegenüber der

GPC-Messung ($M_n = 12300$ g/mol) ermittelten geringeren Molekulargewichte von **66b(a)** können damit erklärt werden, dass aus der breiten Molekulargewichtsverteilung des Precursor-Polymeren bevorzugt die niedermolekularen Fraktionen in die Gasphase desorbieren und damit die Detektion von hochmolekularen Fraktionen verhindert wird¹²⁵. Folglich stellt die MALDI-TOF-Massenspektrometrie keine geeignete Methode dar, um die Molekulargewichte von **66b(a)** zu bestimmen.

In einer Vielzahl weiterer Experimente bestätigte sich immer wieder, dass die Polymere mit Hexylspacer zwischen Benzolring und Amino-Precursorfunktion wesentlich höhere Molekulargewichte lieferten als die Polymere, bei denen die Aminogruppe mittels eines Methylenspacers an das Polymerrückgrat angebracht ist. Dies deckt sich mit Untersuchungen von P. Wittmeyer⁹⁷, der bei der Suzuki-Kupplung von **39a(a)** mit der oligoethoxysubstituierten Diboronsäure **70** (Abbildung 4.10) gar keine Polymere isolieren konnte.

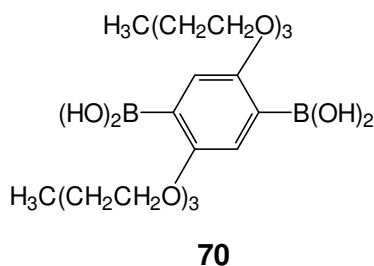


Abbildung 4.10: Strukturformel der ethoxysubstituierten 1,4-Benzoldiboronsäure **70**⁹⁷

Während induktive Effekte der Seitenketten als Ursache für diese Befunde auszuschließen sind, ist anzunehmen, dass die unterschiedlichen Molekulargewichte vielmehr durch koordinative Wechselwirkungen zwischen den Stickstoffatomen und der katalytisch aktiven Palladium-Spezies zu erklären sind. Diese Beobachtung deckt sich mit Untersuchungen von Jutand *et al.*¹²⁶, die bei der Suzuki-Kupplung von *ortho*-substituierten Arylbromiden mit Aminofunktionalitäten in β -Position einen fünfgliedrigen Pd-Zyklus mittels der ^{31}P -NMR-Spektroskopie nachweisen konnten. Dieser *cis*-Komplex steht im Gleichgewicht mit dem zunächst gebildeten *trans*-Komplex. Bei Arylbromiden, welche Aminomethylen-Substituenten in *meta*-Position aufweisen, wurde dieser nicht gebildet. In Abbildung 4.11 ist das sich vermutlich bildende *cis-trans*-Gleichgewicht für **39a(a)** dargestellt.

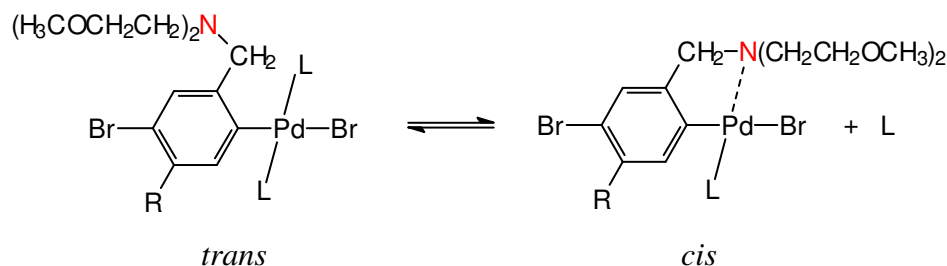


Abbildung 4.11: Gleichgewicht zwischen *trans*- und *cis*-Pd^{II}-Komplex nach Insertion der im Suzuki-Katalysezyklus aktiven Pd(0)-Spezies in die Halogen-Arylbindung von **39a(α)** im Sinne einer oxidativen Addition. Im *cis*-Komplex herrscht eine koordinative Wechselwirkung zwischen dem Stickstoffatom von **39a(α)** und dem Pd-Zentrum¹²⁶

Diese Wechselwirkung scheint aber relativ schwach zu sein, da Stickstoffatome, die über längere Spacer an das Monomere angebunden sind, kaum in den Katalysezyklus eingreifen. So können neben dem Monomeren **39b(α)**, bei dem sich die Aminogruppe in der η-Position befindet, sowohl 1,4-Dibrombenzol-Derivate mit Aminofunktion in der δ-Position der Seitenkette^{69,111} als auch 2,5-Dibrompyridin¹²⁷ problemlos bei der Suzuki-Reaktion eingesetzt werden. Auch das Polymere **71** mit sehr langen Triethoxyspacern zwischen dem aromatischen Ring und der Aminofunktionalität wird unter analogen Bedingungen in hohen Polymerisationsgraden erhalten^{78,97}.

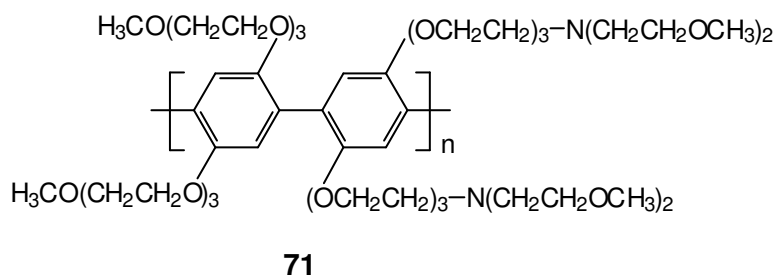


Abbildung 4.12: Strukturformel des Polymeren **71**⁹⁷

Aufgrund dieser Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass hohe Polymerisationsgrade und Ausbeuten an Precursor-PPP's nur dann erreicht werden, wenn die Aminogruppen einen ausreichenden Abstand vom Aromaten haben.

Um PPP's zugänglich zu machen, die nur an jeder dritten Phenyl-Einheit zwei Aminogruppen tragen, wurden die Polymere **67a(α)** bzw. **67b(α)** synthetisiert. Diese wurden aus den Monomeren **39a(α)** bzw. **39b(α)** und dem 4,4'-Diphenyldiboronsäureester **65** gemäß Schema 4.8 dargestellt. Die Synthese erfolgte wie bei den Polymeren **66a(α)** und **66b(α)** durch Suzuki-Polykondensation mit Pd(PPh₃)₄ bzw. Pd(P(*p*-Tol)₃)₃ in Ausbeuten von 60 % bzw. 68 %. In den NMR-Spektren treten beim Polymer **67a(α)** mit Methylenspacer zwischen Stickstoffatom und Benzolring erheblich mehr Endgruppenabsorptionen auf als beim Polymer **67b(α)**, bei dem die zusätzlichen Endgruppensignale eine wesentlich geringere Intensität aufweisen. Diese Beobachtung bestätigt noch einmal die Vermutung,

dass Aminogruppen in β -Position die Suzuki-Kupplung beeinträchtigen. In Abbildung 4.13 ist stellvertretend das ^1H - und das ^{13}C -NMR-Spektrum von Polymer **67b(a)** dargestellt.

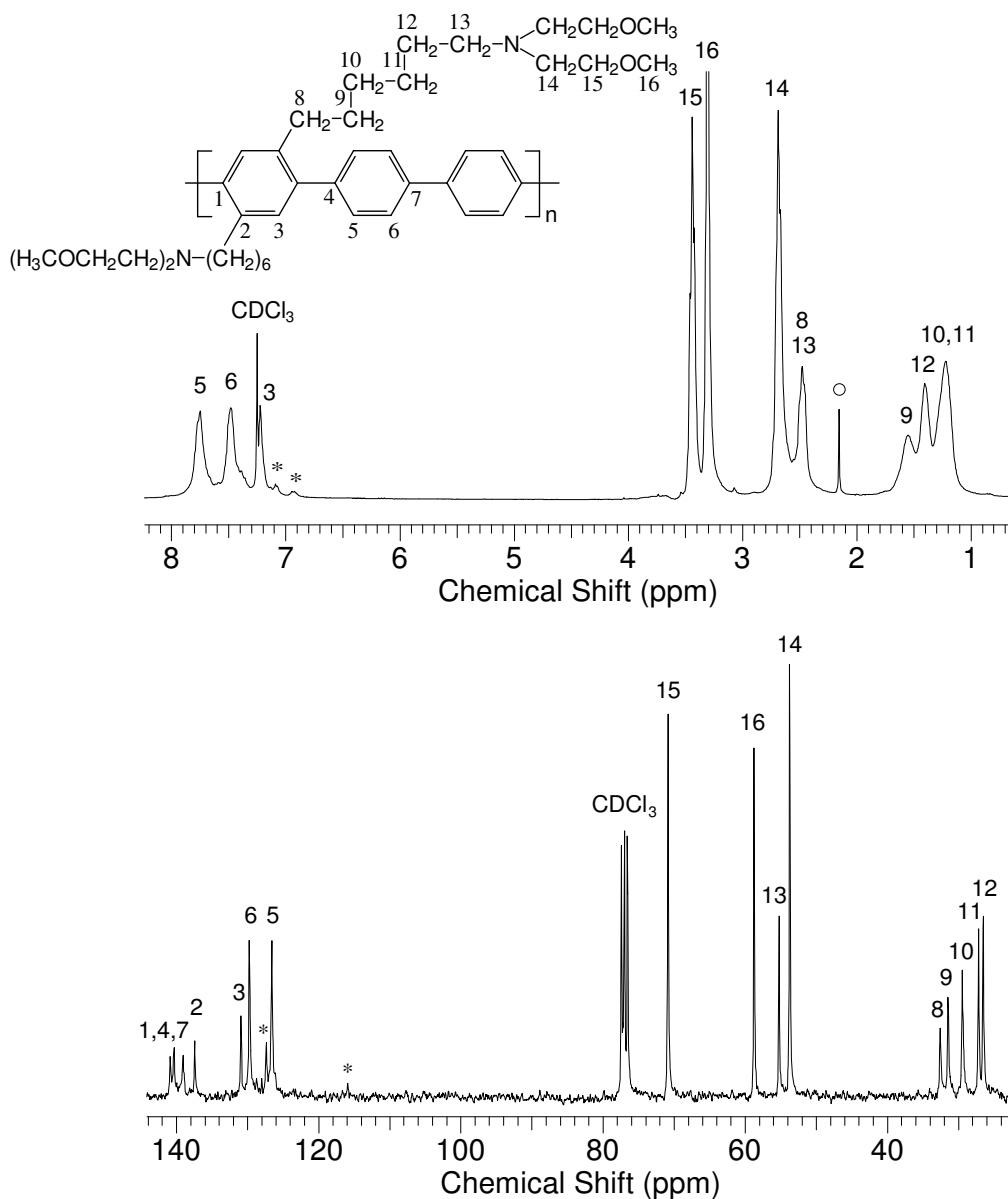


Abbildung 4.13: ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum von **67b(a)**, hergestellt im heterogenen System THF/wässrige NaHCO_3 -Lösung mit $\text{Pd}(\text{p-Tol})_3$ als Katalysator (CDCl_3 , 25°C)

Alle erwarteten Absorptionen treten im richtigen Intensitätsverhältnis auf und zeigen die für alle Polymere typische starke Verbreiterung. Ein Großteil der Protonen der aliphatischen Hexyl-Seitenketten absorbiert zwischen $\delta = 1,17$ ppm und $1,50$ ppm (H^{9-12}). Die zum Spacer gehörenden Aminomethylen- und benzylichen Protonen erscheinen gemeinsam bei $\delta = 2,40$ ppm (H^8 , H^{13}). Des Weiteren absorbieren die in α -Position zur Aminogruppe befindlichen Protonen H^{14} bei $\delta = 2,63$ ppm. Die charakteristischen Signale der Methoxy-Termini der Seitenketten bzw. die der Oxymethylen-Einheiten beobachtet man hingegen bei $\delta = 3,25$ ppm (H^{16}) und $\delta = 3,38$ ppm (H^{15}). Im Aromatenbereich treten drei charakteristische Absorptionen auf. Zum einen findet man bei $\delta = 7,21$ ppm ein

Singulett der Protonen H^3 , zum anderen beobachtet man weitere Absorptionen bei $\delta = 7,42$ ppm und $\delta = 7,69$ ppm, die von den Protonen H^6 bzw. H^5 der unsubstituierten Phenylen-Einheiten stammen. Weitere mit Sternchen markierte Absorptionen im Aromatenbereich sind den Endgruppen der Polymer-Hauptkette zuzuordnen. Auch das ^{13}C -NMR-Spektrum erlaubt mit Hilfe von DEPT-Experimenten eine eindeutige Zuordnung aller Signale. Im Bereich von $\delta = 26,71$ ppm bis $32,76$ ppm beobachtet man die Absorptionen der ersten fünf Kohlenstoffatome der aliphatischen Hexylseitenketten (C^{8-12}). Die Absorptionen bei $\delta = 53,96$ ppm (C^{14}) und $\delta = 55,44$ ppm (C^{13}) stammen von den zur Aminogruppe α -ständigen Kohlenstoffatomen. Die charakteristischen Signale der C-Atome der Methoxy- bzw. Oxymethylen-Einheiten treten bei $\delta = 58,94$ ppm (C^{16}) und $\delta = 71,10$ ppm (C^{15}) auf. Die aromatischen Kohlenstoffatome des PPP-Rückgrats absorbieren bei $\delta = 126,77$ ppm (C^5), $\delta = 129,94$ ppm (C^6), $131,11$ ppm (C^3), $\delta = 137,63$ ppm (C^2), $\delta = 139,25$ ppm, $140,54$ ppm und $141,04$ ppm (C^1 , C^4 , C^7).

Auch die GPC-Experimente an **67a(a)** und **67b(a)** bestätigen, dass die Ursache der verminderten Molekulargewichte von **67a(a)** in der Wechselwirkung der aktiven Pd-Spezies mit der nur über einen Methylenspacer an den Aromat angebrachten Aminogruppe von **39a(a)** zu sehen ist. In Tabelle 4.4 sind die Ergebnisse zusammengefasst. Zusätzlich sind in Abbildung 4.14 die Molekulargewichts-Verteilungskurven der beiden in *n*-Hexan gefällten Polymere **67a(a)** (blaue Kurve) und **67b(a)** (rote Kurve) wiedergegeben. Auch hier sind die ermittelten Werte für die Molmassen von **67a(a)** bzw. **67b(a)** nicht als absolut zu betrachten, da zur Kalibrierung Polystyrolstandards verwendet wurden.

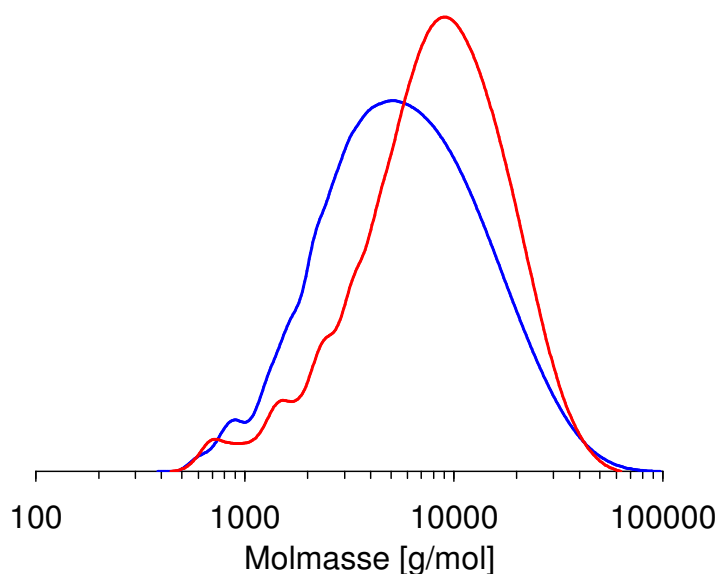


Abbildung 4.14: Gelpermeationschromatographisch bestimmte Molekulargewichts-Verteilungskurven von Polymer (—) **67a(a)** und (—) **67b(a)**, hergestellt im heterogenen System THF/wässrige Na_2CO_3 -Lösung mit $\text{Pd}(\text{P}(p\text{-Tol})_3)_3$ als Katalysator (RI-Detektion, Kalibration mittels Polystyrol-Standards, Temperatur: 30 °C, Lösungsmittel: THF)

Tabelle 4.4: Ergebnisse der GPC-Analyse der Polymere **67a(a)** und **67b(a)**

Polymer	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	P_n	PD
67a(a)	3520	8280	7	2,1
67b(a)	7000	13500	11	2,0

So wurde für das Precursor-Polymer **67b(a)** mit ein zahlenmittleres Molekulargewicht von $M_n = 7000$ g/mol bestimmt. Das entspricht einem $P_n \approx 11$. Dieser liegt damit deutlich höher als bei **67a(a)**, für welches ein M_n von 3500 g/mol ($P_n = 7$) erhalten wurde. Die Polymerisationsgrade für die Polymere **67a(a)** und **67b(a)** mit zwei Aminofunktionalitäten an nur jeder dritten Phenyleneinheit liegen außerdem unterhalb derer der Polymere **66a(a)** ($P_n = 11$) bzw. **66b(a)** ($P_n = 21$), die zwei Aminogruppen an jeder zweiten Phenylengruppe besitzen. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit ähnlichen Untersuchungen von G. Brodowski⁵⁷ (vgl. Schema 1.4). Gründe hierfür könnten Verunreinigungen des 4,4'-Biphenyldiboronsäureesters **65** oder ein erhöhter Wassergehalt im Diboronsäureester **65** sein, der zu Einwaagefehlern führt. Da aber eine Wiederholungseinheit der PPP's **67a(a)** ($P_n = 7$) und **67b(a)** ($P_n = 11$) aus drei Phenyleneinheiten aufgebaut ist, weisen diese durchschnittlich 21 (3×7) bzw. 33 (3×11) verbundene Phenyleneinheiten auf. Damit reicht die Länge der PPP-Hauptkette dennoch an die der entsprechenden Precursor-Polymere **66a(a)** ($P_n = 11$) und **66b(a)** ($P_n = 21$) heran. Die Polydispersitäten von $PD = 2,1$ für **67a(a)** und $PD = 2,0$ für **67b(a)** liegen ebenfalls im Bereich der

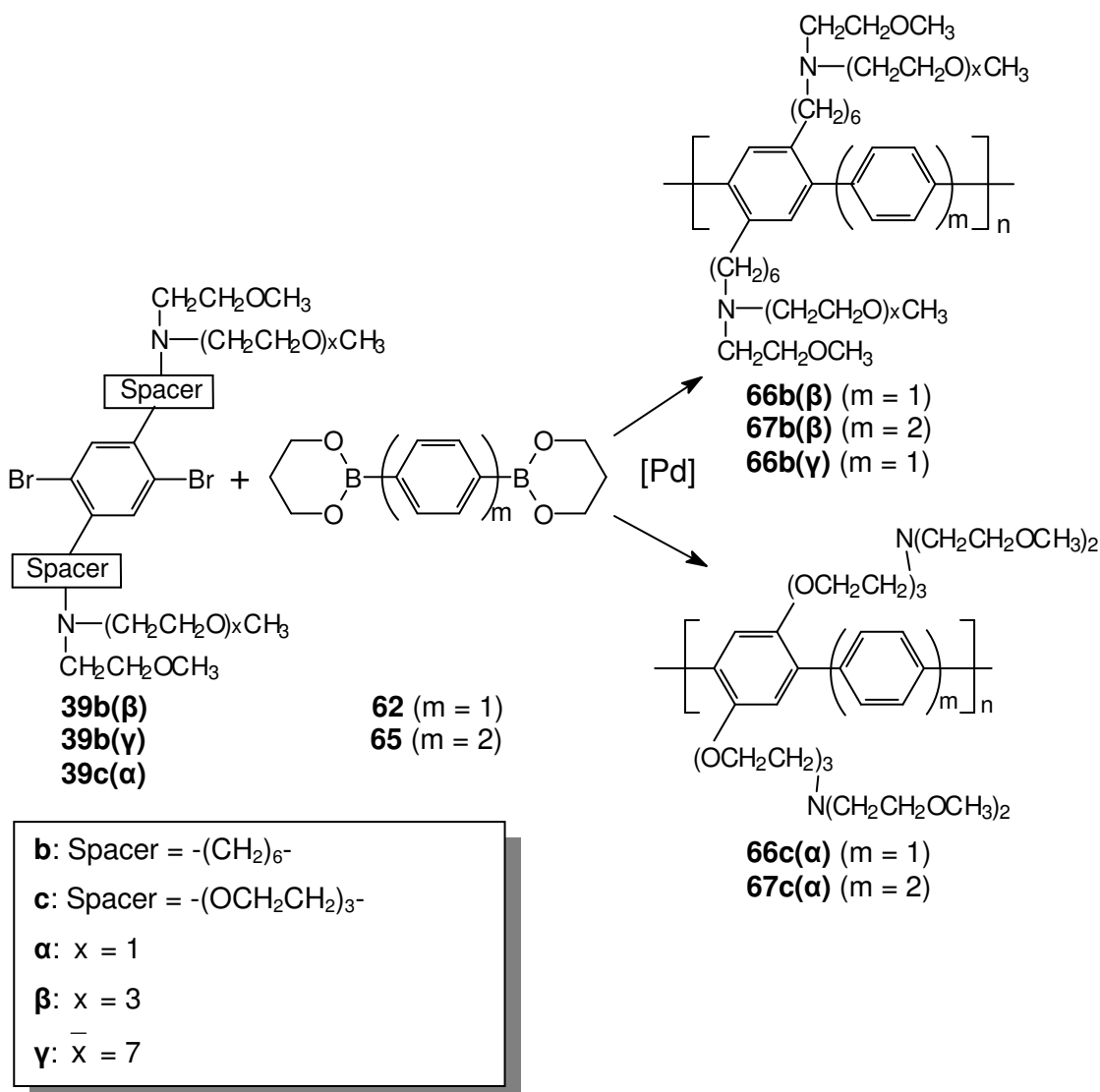
literaturbekannten PPP-Systeme⁵⁷. Eine Untersuchung der PPP-Polymere **67a(α)** und **67b(α)** mittels der MALDI-TOF-Massenspektrometrie erwies sich als nicht möglich, da keine Desorption der Polymere in die Gasphase erreicht werden konnte.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die Suzuki-Polykondensationen zu den Modellpolymeren neben der Optimierung der Synthesebedingungen gezeigt haben, dass Aminofunktionalitäten in β -Position die Kupplung beeinträchtigen. Bei der Verwendung von Hexylspacern wurden hingegen hohe Polymerisationsgrade erzielt. Diese liegen mit einem P_n von 21 für **66b(α)** in der Größenordnung für literaturbekannte PPP's ohne Aminofunktionalitäten^{57,48,71}. Auch scheinen die Oligoethylenoxid-Seitenketten die Suzuki-Polykondensation nicht zu stören⁹⁷.

4.2.4 Darstellung der Precursor-Polymere **66b(β,γ)**, **67b(β)**, **66c(α)** und **67c(α)**

Wie aufgrund der geringen Länge der hydrophilen Oxyethyleneinheiten erwartet, wies keines der Modellpolymere **66a(α)**, **67a(α)**, **66b(α)** sowie **67b(α)** Löslichkeit in Wasser auf. Deshalb sollte durch den Einbau von längeren Oligoethylenoxid-Ketten die gewünschte Löslichkeit in Wasser realisiert werden. Aufgrund der Kenntnis, dass Aminogruppen in β -Position zu stark verminderten Molekulargewichten führen, wurden im Folgenden keine weiteren Monomere mit Methylenspacer zwischen Aromat und Aminofunktionalität mehr verwendet. Als Spacergruppen wurden neben Hexamethyleneinheiten zusätzlich Triethoxygruppen gewählt. In diesem Fall sind die wasserlöslichkeitvermittelnden Oligoethoxyeinheiten hauptsächlich im Spacer verankert (Schema 4.9).

Die Precursor-Polymere **66b(β,γ)**, **67b(β)**, **66c(α)** und **67c(α)** sollten gemäß Schema 4.9 aus den 1,4-Dibrombenzol-Derivaten **39b(β,γ)** oder **39c** und dem 1,4-Benzoldiboronsäureester **62** bzw. 4,4'-Diphenyldiboronsäureester **65** synthetisiert werden. Hierbei wurde auf die für die Modellpolymere optimierten Reaktionsbedingungen zurückgegriffen.



Schema 4.9

Dazu wurde eines der 1,4-Dibrombenzol-Derivate **39b(β)**, **39b(γ)** oder **39c(α)** mit dem Benzoldiboronsäureester **62** oder **65** im heterogenen System THF/wässrige NaHCO_3 -Lösung unter Pd-Katalyse umgesetzt. Zunächst wurde die Synthese der Precursor-Polymere **66b(β)** und **66c(α)** mit zwei Stickstoffatomen an jedem zweiten Benzolring sowie der analog aufgebauten Polymere **67b(β)** und **67c(α)**, die nur an jeder dritten Phenyl-Einheit zwei Aminofunktionalitäten tragen, realisiert. Sämtliche Polymere konnten durch Eintropfen der organischen Phase des Reaktionsmediums in *n*-Hexan als bräunlicher Niederschlag zur Fällung gebracht werden. Die Polymere **66b(β)** und **66c(α)** zeigten nach der Fällung eine gute Löslichkeit in polaren organischen Solventien. Auch die Precursor-Polymere **67b(β)** bzw. **67c(α)** wiesen eine sehr gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln auf. Eine Wasserlöslichkeit konnte jedoch bei allen Precursor-Polymeren nicht beobachtet werden. Löst man die Precursor-Polymere jedoch in wenig DMSO und

gießt die Lösung in einen großen Überschuss Wasser, so bleibt das Polymere **66c(a)** ($m=1$) in Lösung. Die anderen Polymere fallen aus dem Wasser als weißer, voluminöser Niederschlag wieder aus.

Eine umfassende Aufklärung der Konstitution der Precursor-Polymere erfolgte mit Hilfe der NMR-Spektroskopie. Die charakteristischen Absorptionen im ^1H -NMR-Spektrum zeigen bei allen synthetisierten Polymeren die typische Verbreiterung, treten im erwarteten Intensitätsverhältnis auf und können eindeutig den Protonen der Wiederholungseinheit zugeordnet werden. Des Weiteren werden keine Signale beobachtet, die auf strukturelle Unregelmäßigkeiten schließen lassen. In Abbildung 4.15 und 4.16 sind stellvertretend die NMR-Spektren von **66c(a)** und **66b(β)** inklusive der zur Signalzuordnung gewählten Nummerierung der Atome dargestellt. Im ^1H -NMR-Spektrum von **66c(a)** absorbieren die Aminomethylen-Protonen (NCH_2) bei $\delta = 2,75$ ppm (H^{14}) und $\delta = 2,77$ ppm (H^{13}). Des Weiteren beobachtet man die Methoxy-Protonen (OCH_3) bei $\delta = 3,30$ ppm (H^{16}). Die Oxymethylen-Protonen H^{15} der Seitenketten absorbieren bei $\delta = 3,43$ ppm und die Oxymethylen-Protonen des Spacers (CH_2O) erkennt man zwischen $\delta = 3,55$ ppm und $\delta = 4,16$ ppm (H^8 - H^{12}). Im Aromatenbereich treten schließlich die charakteristischen Absorptionen bei $\delta = 7,11$ ppm (H^3) und $\delta = 7,70$ ppm (H^5) auf. Auch das ^{13}C -NMR-Spektrum erlaubt mit Hilfe von 2D-NMR-Experimenten eine eindeutige Zuordnung der Signale. Die Absorption der Kohlenstoffatome der Aminomethylen-Gruppen beobachtet man bei $\delta = 54,49$ ppm bzw. $\delta = 54,58$ ppm (C^{13} , C^{14}), die der Methoxy-Endgruppen C^{16} bei $\delta = 58,76$ ppm. Die Signale der zum Spacer gehörenden C-Atome C^8 und C^9 erscheinen bei $\delta = 69,34$ ppm und $\delta = 69,83$ ppm. Die weiteren Oxymethylen-Einheiten absorbieren im Bereich von $\delta = 70,50$ ppm bis $70,86$ ppm (C^{10} - C^{12}). Die zum Stickstoff β-ständigen Kohlenstoffatome C^{15} treten bei $\delta = 71,21$ ppm auf. Die Kohlenstoffatome des PPP-Rückgrats absorbieren bei $\delta = 116,85$ ppm (C^3), $\delta = 129,12$ ppm (C^5), $\delta = 130,78$ ppm (C^1), $\delta = 136,87$ ppm (C^4) und $\delta = 150,57$ ppm (C^2).

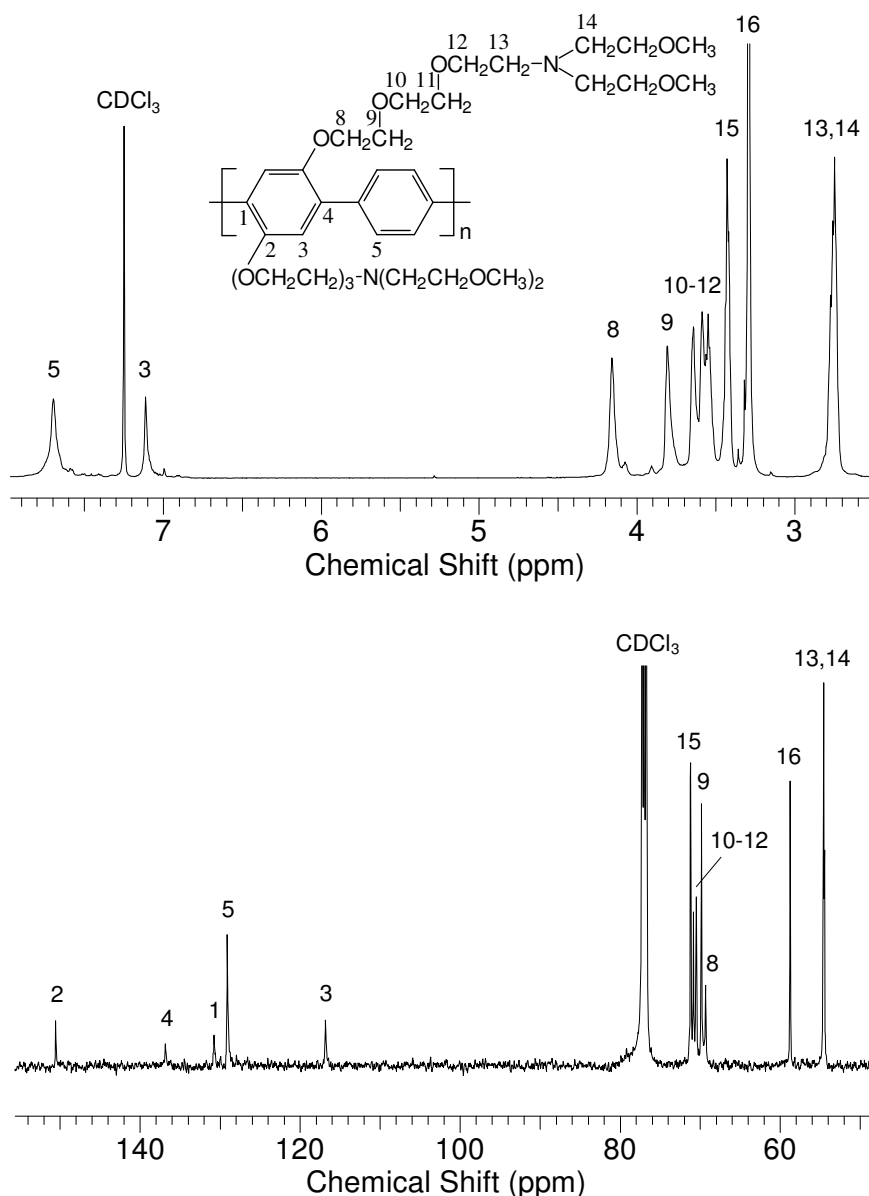


Abbildung 4.15: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **66c(α)** ($m=1$) (CDCl_3 , 25°C)

Auch in den NMR-Spektren von **66b(β)** (Abbildung 4.16) ist die zur Signalzuordnung gewählte Nummerierung der Atome wiedergegeben. Im ^1H -NMR-Spektrum erscheinen die erwarteten Absorptionen der Hexylspacer-Protonen H^{8-13} und der Aminomethylen-Protonen H^{14} bzw. $\text{H}^{14'}$ zwischen $\delta = 1,23\text{ ppm}$ und $\delta = 2,70\text{ ppm}$. Außerdem beobachtet man die Absorptionen der Methoxy-Endgruppen bei $\delta = 3,31\text{ ppm}$ und $\delta = 3,35\text{ ppm}$ ($\text{H}^{20'}$, H^{16}). Die Oxymethylen-Protonen absorbieren im Bereich $3,42\text{ ppm} < \delta < 3,63\text{ ppm}$. Im Aromatenbereich treten die zwei charakteristischen Absorptionen bei $\delta = 7,23\text{ ppm}$ (H^3) und $\delta = 7,44\text{ ppm}$ (H^5) auf. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheinen die Kohlenstoffatome der aliphatischen Hexyl-Seitenketten (C^{8-13}) sowie die Signale der C-Atome der Aminomethylen-Einheiten C^{14} bzw. $\text{C}^{14'}$ zwischen $\delta = 27,07\text{ ppm}$ und $\delta = 55,57\text{ ppm}$. Die Absorptionen der Methoxy-Endgruppen erscheinen bei $\delta = 58,78\text{ ppm}$ und $\delta = 58,99\text{ ppm}$ ($\text{C}^{20'}$, C^{16}), die

der Oxymethylen-Gruppen treten im Bereich von $\delta = 69,77$ ppm bis $\delta = 71,96$ ppm (C^{15} , $C^{15'}$ - $C^{19'}$) auf. Die aromatischen Kohlenstoffatome absorbieren bei $\delta = 129,00$ ppm (C^5), $\delta = 131,05$ ppm (C^3), $\delta = 137,52$ ppm (C^2), $\delta = 140,36$ ppm (C^1) und $\delta = 140,56$ ppm (C^4).

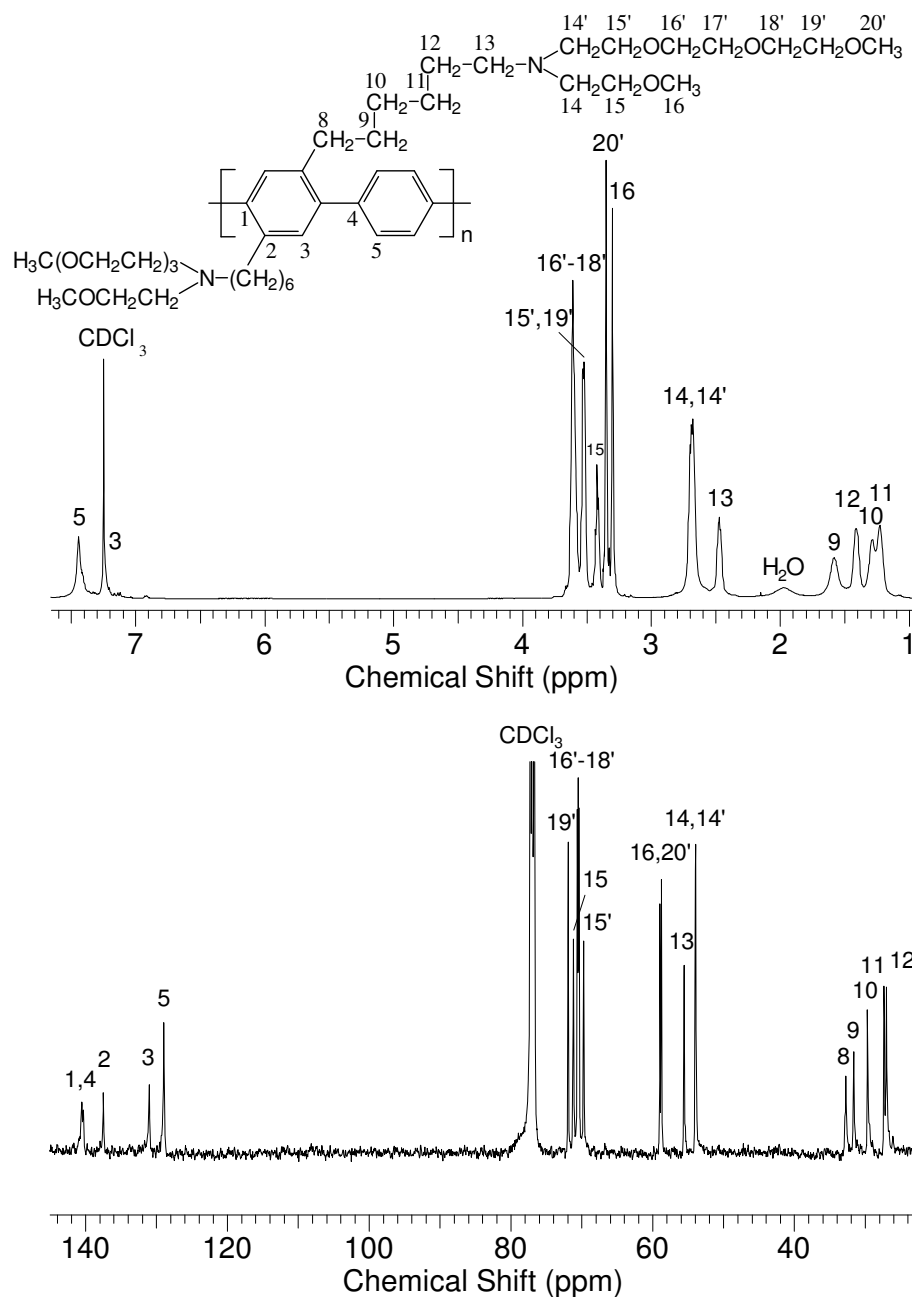


Abbildung 4.16: 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **66b(β)** ($CDCl_3$, 25° C)

Die in Abbildung 4.15 bzw. 4.16 dargestellten 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren belegen, dass die dargestellten Precursor-Polymere **66c(α)** und **66b(β)** über eine wohldefinierte Konstitution verfügen. Anhand der geringen Intensität der Endgruppenabsorptionen (*) in den 1H -NMR-Spektren kann auf Polymerisationsgrade im Bereich zwischen $P_n = 20$ und $P_n = 30$ geschlossen werden. Die NMR-Spektren der Precursor-Polymere **67c(α)** und **67b(β)** mit Amingruppen an jedem dritten Benzolring des PPP-Rückgrats belegen

ebenfalls, dass diese über eine einheitliche Konstitution verfügen. Jedoch beobachtet man sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum von **67c(a)** bzw. **67b(β)** eine erhöhte Intensität der Endgruppenabsorptionen (*). Daraus können sowohl für das Precursor-Polymere **67c(a)** als auch für **67b(β)** mittlere Polymerisationsgrade von $P_n \approx 12$ abgeschätzt werden. Dies bestätigt die Aussage der Modellexperimente, dass die Suzuki-Kupplung unter Verwendung des 4,4'-Diphenyldiboronsäureesters **65** anstelle des 1,4-Benzoldiboronsäureesters **62** unter den gewählten Synthesebedingungen zu niedrigeren Polymerisationsgraden führt.

Die erfolgreiche Synthese von **66b(β)** und **66c(a)** konnte zusätzlich durch Untersuchungen mit Hilfe der MALDI-TOF-Massenspektrometrie belegt werden. Die Precursor-Polymere **67b(β)** und **67c(a)** mit zwei Aminofunktionen an jeder dritten Phenylen-Wiederholungseinheit der PPP-Hauptkette konnten - analog den Modellsystemen **67a(a)** und **67b(a)** - aufgrund der schlechten Desorption in die Gasphase nicht analysiert werden. In Abbildung 4.17 ist beispielhaft das Massenspektrum des Precursor-Polymeren **66c(a)** dargestellt. Die Spektren wurden in 1,8,9-Trihydroxyanthracen als Matrix aufgenommen.

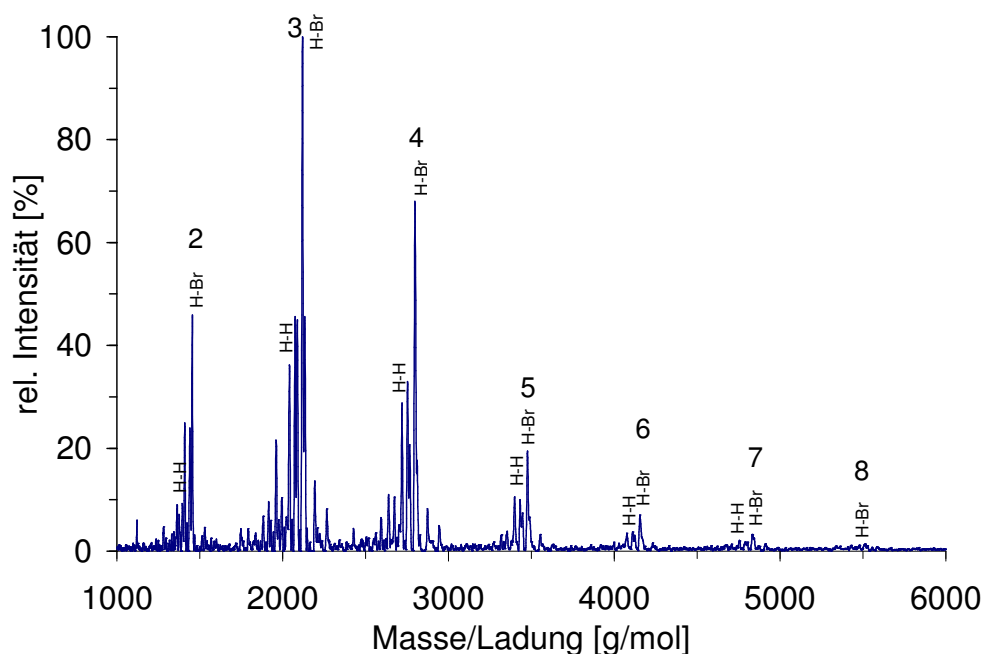


Abbildung 4.17: MALDI-TOF-Massenspektrum des Precursor-Polymeren **66c(a)**, hergestellt im heterogenen System THF/wässrige NaHCO_3 -Lösung mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ als Katalysator (ohne Salzzusatz, 1,8,9-Trihydroxyanthracen-Matrix, Polyethylenglykolkalibrierung)

Beim Polymeren **66c(a)** (Abbildung 4.17) sind Signalgruppen von $n = 2$ bis $n = 8$ zu beobachten. Die Signale höchster Intensität in den einzelnen Gruppen können den Protonenaddukten der Moleküle von **66c(a)** zugeordnet werden, die über eine Wasserstoff- und eine Bromendgruppe verfügen (H-Br). Die Abstände zwischen diesen Hauptsignalen entsprechen einer Wiederholungseinheit ($M = 679 \text{ g/mol}$) des Precursor-Polymeren. Des Weiteren beobachtet man in jeder Signalgruppe noch ein weiteres kleineres Signal bei

geringerer Masse, das von Molekülonen mit zwei Wasserstoffendgruppen (H-H) hervorgerufen wird. Weitere Peaks in den einzelnen Gruppen bei geringerer Molmasse können wahrscheinlich Protonen-Addukten zugeordnet werden, die durch Spaltung der Ethylenoxid-Seitenketten (Abspaltung von z. B. $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) entstehen. Es werden hingegen keine Boronsäureendgruppen beobachtet. Diese scheinen vollständig durch Wasserstoff substituiert zu sein. Die Vielzahl der in **66c(a)** beobachteten Brom- sowie Wasserstoffendgruppen bestätigen die Vermutung, dass die Protodeborierung die wahrscheinlichste Nebenreaktion während der Suzuki-Kupplung ist. Dadurch ergibt sich im Verlauf der Polykondensation ein Unterschuss des Esters **62**. Somit verbleiben die nicht abreagierten Bromfunktionen im Polymer. Eine Nachdosierung des Diboronsäureesters, wie im Falle des Modellpolymeren **66a(a)**, auf die während dieser Suzuki-Kupplung verzichtet wurde, ist deshalb empfehlenswert. Dies wird durch das (hier nicht dargestellte) MALDI-TOF-Massenspektrum von **66b(β)** auch noch einmal bestätigt. Auch dort treten ohne Nachdosierung von 1,4-Benzoldiboronsäureester **62** keine Boronsäureendgruppen auf. Vielmehr enthalten die Signalgruppen analog zu **66c(a)** zwei charakteristische Peaks mit zwei Wasserstoff- bzw. einer Wasserstoff- und Bromendgruppe.

Zusammenfassend kann über das Lösungsverhalten der Precursor-Polymeren **66b(β)**, **67b(β)**, **66c(a)** und **67c(a)** gesagt werden, dass diese eine hervorragende Löslichkeit in organischen Solventien aufweisen. Die erstrebte Wasserlöslichkeit bereits auf der Precursor-Stufe konnte bisher jedoch noch nicht realisiert werden. Aus diesem Grund sollte im Folgenden durch eine erhebliche Verlängerung der löslichkeitsvermittelnden Oligoethylenoxid-Substituenten an den tertiären Stickstoffatomen der 1,4-Dibrombenzol-Derivate die Löslichkeit der Precursor-Polymeren in Wasser sichergestellt werden. Dazu wurde der 1,4-Benzoldiboronsäureester **62** mit dem 1,4-Dibrombenzol-Derivat **39b(γ)** gemäß Schema 4.9 im Molmassenverhältnis 1:1 zum Precursor-Polymeren **66b(γ)** umgesetzt. **39b(γ)** besteht allerdings, wie schon in Kapitel 4.1.1 beschrieben, nicht aus einer wohldefinierten Einzelverbindung, sondern einem Gemisch von 1,4-Dibrombenzolen mit unterschiedlich langen hydrophilen Oxyethylen-Substituenten. Das zahlenmittlere Molekulargewicht von **39b(γ)**, welches zur Berechnung der Molmasse von **39b(γ)** eingesetzt wurde, wurde mit Hilfe der MALDI-TOF-Massenspektrometrie zu $M_n = 1184 \text{ g/mol}$ abgeschätzt. Das durch Suzuki-Polykondensation von **39b(γ)** und **62** erhaltene Rohprodukt zeichnete sich durch eine ölige Konsistenz aus und war in *n*-Hexan nicht zur Fällung zu bringen. Die NMR-spektroskopische Untersuchung ergab aufgrund der relativ hohen Intensität der Endgruppenabsorptionen im Aromatenbereich des ^1H - sowie des ^{13}C -NMR-Spektrums einen Polymerisationsgrad von $P_n \approx 8$. Der Grund für den geringen Polymerisationsgrad von **66b(γ)** gegenüber den anderen Precursor-Polymeren ($P_n = 20\text{--}30$) könnte darin liegen, dass die MALDI-TOF-Massenspektrometrie wahrscheinlich doch nicht das exakte Molekulargewicht von **39b(γ)** ergeben hatte. Somit war offenbar keine präzise äquimolare Einwaage der beiden Monomere gegeben. Darum wurde im Folgenden

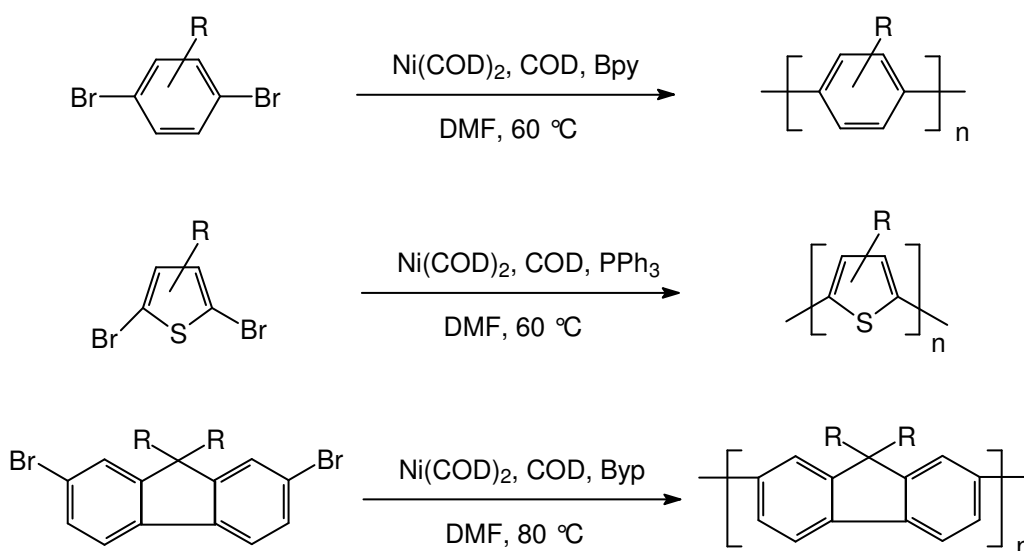
bei der Suzuki-Polykondensation von **39b**(γ) mit **62** das 1,4-Dibrombenzol-Monomere **39b**(γ) einmal im Über- und einmal im Unterschuss von jeweils 6 mol% zugesetzt. Der Über- bzw. Unterschuss von 6 mol% ergab sich aus dem für die erste Polymerprobe erhaltenen Polykondensationsgrad. Für die Kupplung, bei der das Dibrombenzol-Monomere **39b**(γ) im Überschuss zugegeben wurde, wurde analog zum ersten Ansatz ein öliges Produkt erhalten, welches aus *n*-Hexan nicht gefällt werden konnte. Das ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Spektrum zeigte eine erheblich größere Intensität der Endgruppenabsorptionen als beim ersten Ansatz. Außerdem wurden noch Signale gefunden, die vom 1,4-Dibrombenzol-Monomeren **39b**(γ) selbst herrührten. Der Polymerisationsgrad wurde zu $P_n \approx 4$ abgeschätzt. Aufgrund des niedrigen Polymerisationsgrades und dem Zurückbleiben von **39b**(γ) im Reaktionsgemisch lag die Vermutung nahe, dass das 1,4-Dibrombenzol-Monomere nun in einem noch größeren Überschuss zugegen war als im ersten Versuch. Deshalb wurde daraufhin die Suzuki-Reaktion mit einem analogen Überschuss an Diboronsäureester **62** durchgeführt. Das Rohprodukt des Polymeren **66b**(γ) wies zwar ebenfalls eine ölige Konsistenz auf, war aber aus *n*-Hexan als voluminöser Niederschlag in einer Ausbeute von 78 % zu fällen. Im ^1H -NMR-Spektrum ist nur eine sehr geringe Intensität von Endgruppenabsorptionen zu beobachten. Auch treten im ^{13}C -NMR-Spektrum keine zusätzlichen Absorptionen auf, die auf Endgruppen hindeuten. Auf Grund dessen können Polymerisationsgrade für **66b**(γ) von $P_n = 15\text{--}20$ angenommen werden. Auf die Darstellung der NMR-Spektren wird im Folgenden verzichtet, da **66b**(γ) die gleichen Signale bei gleicher chemischer Verschiebung aufweist wie **66b**(β). Der einzige Unterschied liegt in der Intensität der Signale der Oxymethylen-Protonen. Das Precursor-Polymer **66b**(γ) war nicht nur in den gängigen organischen Lösungsmitteln in Lösung zu bringen, sondern wies auch die erhoffte Löslichkeit in Wasser auf.

Zusammenfassend lässt sich die Suzuki-Polykondensation als geeignete Methode zur Synthese aminofunktionalisierter PPP-Derivate bewerten, wobei durch eine ausreichende Länge der löslichkeitsvermittelnden Oxyethylen-Einheiten an den tertiären Stickstoffatomen der 1,4-Dibrombenzol-Monomere Wasserlöslichkeit erreicht wurde.

4.2.5 Nickel(0)-katalysierte dehalogenierende Polykondensation (Yamamoto-Kupplung)

Die Nickel(0)-promovierte Polykondensation halogener Aromaten geht ursprünglich auf die 1971 von Semmelhack *et al.*¹²⁸ sowie parallel dazu von Yamamoto *et al.*¹²⁹ beobachtete Kupplung von Arylhalogeniden zu Biarylen unter Verwendung von Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) ($\text{Ni}(\text{COD})_2$) zurück. Die unter milden Reaktionsbedingungen durchgeführte Reaktion stellt eine außerordentlich wertvolle Alternative zur damals häufig durchgeführten Ullmann-Kupplung dar, die unter wesentlich drastischeren Bedingungen verläuft¹³⁰. Im Verlauf seiner Studien zur Darstellung leitfähiger Polymere machte T. Yamamoto die Reaktion zur Synthese π -konjugierter Polymere nutzbar^{131,132}. Sie wird zumeist in einem Gemisch aus Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) ($\text{Ni}(\text{COD})_2$) und dem neutralen Hilfsliganden 2,2'-Bipyridin (Bpy) oder Triphenylphosphin (PPh_3) durchgeführt. Als Lösungsmittel wird hauptsächlich das stark polare DMF eingesetzt¹³³. Da der als dehalogenierende Spezies wirkende Ni(0)-Komplex während der Reaktion zu Ni(II) oxidiert wird, muss dieser im Gegensatz zum Palladium-Katalysator bei der Suzuki-Polykondensation in stöchiometrischen Mengen zugesetzt werden. Eine katalytische Durchführung ist aber auch möglich, wenn das entstehende NiX_2 -Salz durch z. B. aktiviertes Zink wieder reduziert wird¹³⁴.

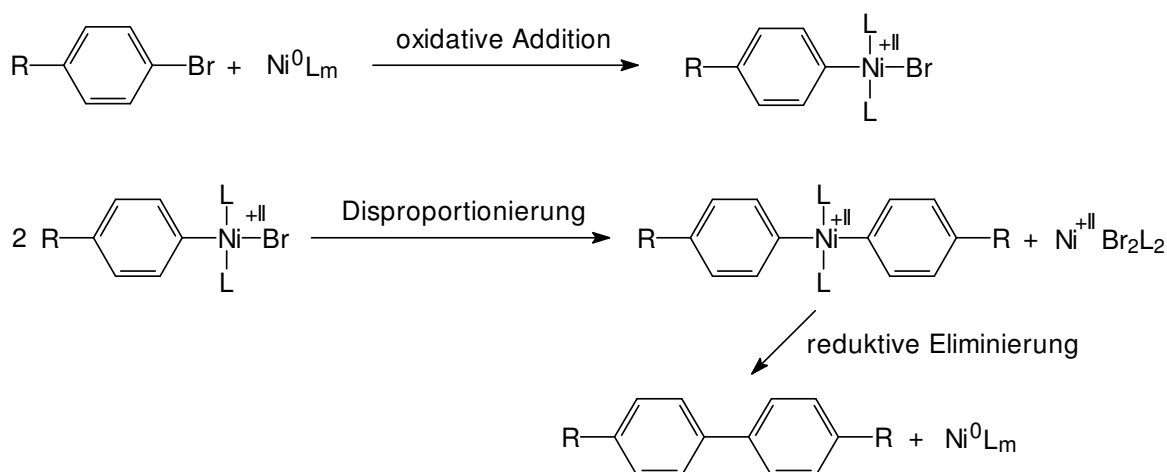
In den letzten 25 Jahren konnten mit Hilfe der Yamamoto-Kupplung eine Vielzahl von π -konjugierten Polymeren z. B. auf der Basis des Poly(*p*-phenylens)¹³¹, des Polythiophens¹³¹ oder des Polyfluorens¹³⁵ gemäß Schema 4.10 synthetisiert werden.



Schema 4.10

Diese Polymere zeigen interessante elektronische und optische Eigenschaften und werden deshalb auf ihre Verwendbarkeit in Batterien¹³⁶, Feldeffekt-Transistoren (FET)¹³⁷, Photodioden bzw. photovoltaischen Zellen¹³⁸ und vor allem mit Blick auf den gewinnträchtigen Display-Markt in organischen leuchtendenden Dioden (OLEDs)¹³⁹ hin untersucht. Im Hinblick auf eine Kostenreduktion durch Beschleunigung der Reaktion zeigten z. B. Untersuchungen von K. R. Carter¹⁴⁰, dass die Yamamoto-Kupplung zu Polyfluoren-Derivaten mit Hilfe von Mikrowellen zu höheren Polymerisationsgraden bei deutlich verkürzter Reaktionszeit führt.

Detaillierte Untersuchungen zum Ablauf der Nickel(0)-promovierten Aryl-Aryl-Kupplung erfolgten erst ab den 80er Jahren^{141,142}. Der Mechanismus wird bis zur heutigen Zeit noch kontrovers diskutiert¹⁴³. Allgemein akzeptiert ist hierbei das Durchlaufen einer oxidativen Addition und einer reduktiven Eliminierung. Ein häufig postulierter Reaktionsmechanismus ist in Schema 4.11 dargestellt^{131,144}.

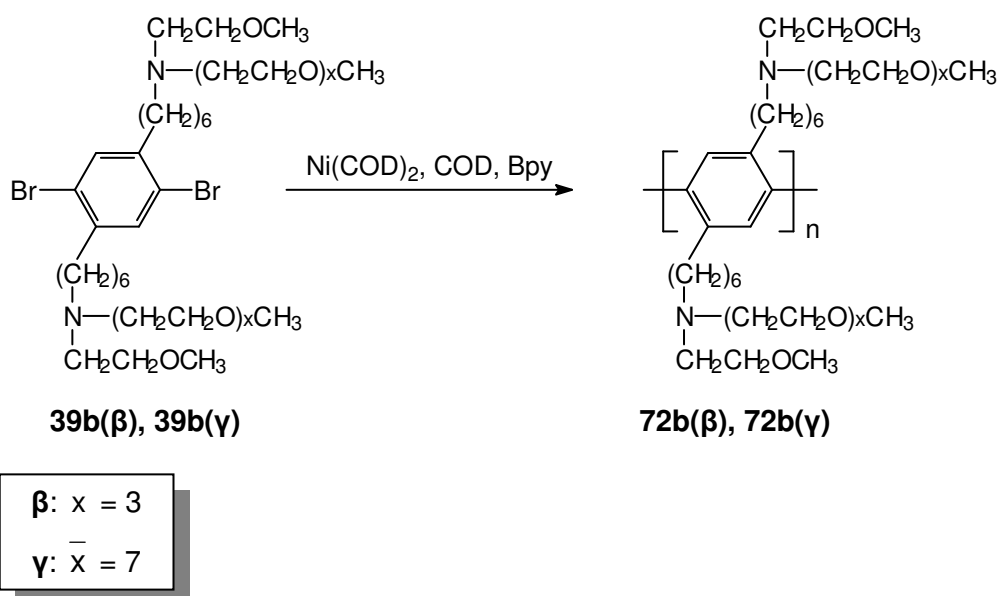


Schema 4.11

Nach der oxidativen Addition des Arylhalogenids an dem aktivierten Nickel-Komplex (Ni^0L_m) erfolgt durch Disproportionierung die Bildung einer Diaryl-Nickel(II)-Spezies, die in der abschließenden reduktiven Eliminierung unter Freisetzung der Diarylverbindung abreagiert. Als Zwischenstufe bei der Disproportionierung nimmt Yamamoto ein zweiwertiges Intermediat an¹⁴². Alternativ vorgeschlagene Reaktionsmechanismen beinhalten einen intermediären Radikalkomplex¹⁴⁵, aber auch Nickel(IV)-¹²⁸, Nickel(I)- und Nickel(III)-Zwischenstufen^{128,144,146}.

4.2.6 Darstellung der Precursor-Polymere **72b(β)** und **72b(γ)**

Zur Darstellung der Precursor-Polymere **72b(β)** und **72b(γ)**, die an jeder Phenyleneinheit zwei Aminofunktionalitäten tragen, wurde auf die oben beschriebene Yamamoto-Kupplung (Kapitel 4.2.5) gemäß Schema 4.12 zurückgegriffen. Diese bietet gegenüber der Suzuki-Polykondensation den Vorteil, dass die Dibrombenzol-Monomere **39b(β)** und **39b(γ)** direkt zur Precursor-Synthese eingesetzt werden können. Die schwierige Einführung von Boronsäuregruppen⁹⁷, die für eine Suzuki-Polykondensation nötig wäre, entfällt. Ziel der Synthese sollte es sein, ein weiteres Polymer herzustellen, welches Wasserlöslichkeit bereits auf der Precursor-Stufe zeigt. Wiederum sollte auch die Länge der Oligoethylenoxid-Seitenketten variiert werden (Schema 4.12).



Schema 4.12

Dabei wurden ausschließlich Monomere mit Hexylspacer zwischen Aromat und Aminofunktion (**b**-Serie) eingesetzt, da Untersuchungen von P. Wittmeyer⁹⁷ gezeigt hatten, dass - analog der Suzuki-Polykondensation - bei den Monomeren mit Methylenspacer (**a**-Serie) nur sehr niedrige Polymerisationsgrade erzielt wurden. Zur Herstellung der Polymere **72b(β)** bzw. **72b(γ)** wurde ein Überschuss an 2,2'-Bipyridin und Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) in DMF vorgelegt und im Anschluss in Toluol gelöstes 1,5-Cyclooctadien zugespritzt. Nach Erwärmung der Katalysatorlösung wurden die Monomere **39b(β)** bzw. **39b(γ)** zugegeben und die Lösung für 6 Tage auf 80 °C erhitzt (Schema 4.12). Zur Entfernung der Nickelsalze wurde das Lösungsmittel dann abdestilliert und der Rückstand intensiv mit Chloroform extrahiert, die Suspension anschließend filtriert und die organische Phase mehrmals mit Wasser gewaschen. Danach wurden die Polymerlösungen in einen Überschuss an *n*-Hexan getropft. Während das Polymere **72b(β)**

in einer Ausbeute von 82 % zur Fällung zu bringen war, setzte sich das Polymer **72b(γ)** als öliges Niederschlag am Gefäßboden ab. Die Ausbeute betrug 51 %. Aufgrund der Schwarzfärbung der Produkte lag die Vermutung nahe, dass noch Nickelverbindungen im Produkt vorhanden waren. Daher wurden die Polymere in wenig Chloroform aufgenommen und die organische Phase mit einem großen Überschuss an gesättigter Ethylen-diamintetraacetat-Lösung sieben Tage unter starker Phasendurchmischung gerührt, wobei die EDTA-Lösung mehrmals ausgetauscht wurde. Während beim Polymeren **72b(β)** zunächst eine grünliche Verfärbung der EDTA-Lösung beobachtet werden konnte, zeigte die wässrige Phase beim Polymeren **72b(γ)** keine Farbänderung. Dies legte die Vermutung nahe, dass **72b(γ)** im Vergleich zu **72b(β)** das Nickel deutlich stärker komplexiert. Da der einzige Unterschied zwischen **72b(γ)** und **72b(β)** in der Länge der Oligoethylenoxid-Seitenketten an den tertiären Aminogruppen liegt, scheint die erhöhte Länge der Oxyethylen-Ketten von **72b(γ)** gegenüber **72b(β)** für die stärkere Komplexierung des Nickels verantwortlich zu sein. In Abbildung 4.18 sind die ^1H -NMR-Spektren sowie die Aromatenbereiche der ^{13}C -NMR-Spektren der beiden Precursor-Polymere **72b(β)** und **72b(γ)** dargestellt. Analog den schon diskutierten Monomer-NMR-Spektren (Abbildung 4.3) und den Precursor-Polymer-Spektren (Abbildung 4.16) können die Signale den Protonen bzw. Kohlenstoffatomen von **72b(β)** und **72b(γ)** zugeordnet werden.

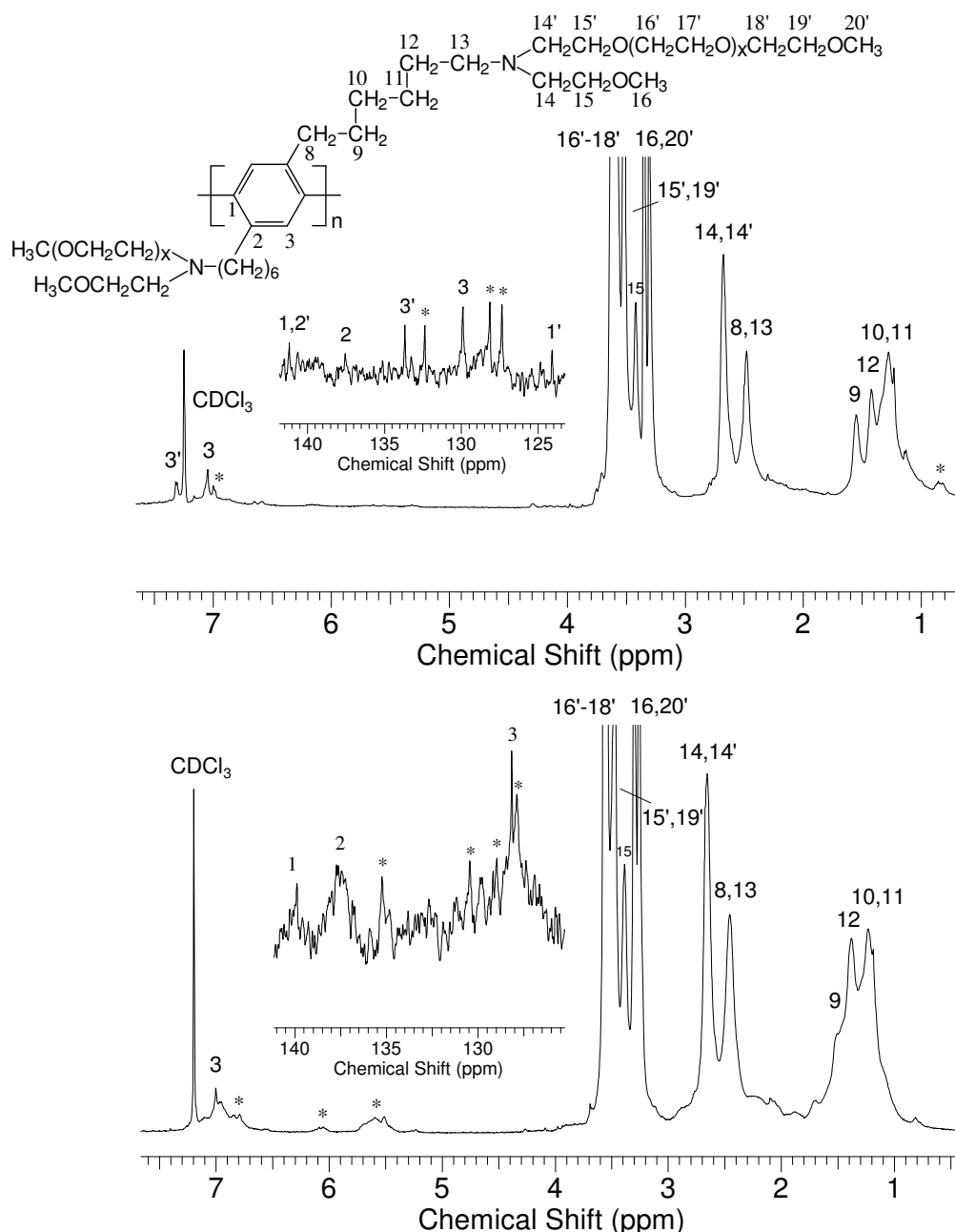


Abbildung 4.18: ^1H -NMR-Spektrum (Insets: Aromatenbereiche der ^{13}C -NMR-Spektren) von **72b(γ)** (mit $x = 7$, oberes Spektrum) und **72b(β)** (mit $x = 1$, unteres Spektrum) (CDCl_3 , 25 °C)

Im Aromatenbereich des ^1H -NMR-Spektrums von **72b(γ)** (Abbildung 4.18, oberes Spektrum) kann man neben der Absorption der Protonen H^3 der Polymerwiederholungseinheit bei $\delta = 7,06$ ppm noch ein weiteres Signal bei $\delta = 7,33$ ppm erkennen. Dieses kann eindeutig den aromatischen Protonen H^3 des bei der Yamamoto-Kupplung eingesetzten Monomeren **39b(γ)** zugeordnet werden. Das Reaktionsprodukt besteht somit aus einem Gemisch aus dem unveränderten Monomer und einem oligomeren Produkt **72b(γ)**. Im Aromatenbereich des Precursor-Polymeren **72b(β)** tritt hingegen nur eine charakteristische Absorption bei $\delta = 7,06$ ppm auf, die mit Hilfe der 2D-NMR-Spektroskopie eindeutig den Protonen H^3 der Polymerwiederholungseinheit zugeordnet werden kann. Es treten keine

zusätzlichen Signale auf, die auf das Zurückbleiben des Monomeren **39b(β)** im Reaktionsemisch hindeuten. Außerdem beobachtet man beim Polymeren **72b(β)** ein stark verbreitetes Signal im Bereich von $\delta = 5,40$ ppm bis 5,80 ppm. Dieses Signal könnte auf Komplexverbindungen des Nickels mit dem Polymeren und/oder dem 1,5-Cyclooctadien (COD) hindeuten, dessen Protonen in diesem Bereich absorbieren. Außerdem können in beiden ^1H -NMR-Spektren weitere (mit Sternchen markierten) Absorptionen phenyl-, brom- und wasserstofftragenden Endgruppen zugeordnet werden. Die Endgruppensignale von **72b(γ)** bzw. **72b(β)** weisen jedoch im Vergleich zu den Polymeren, die mittels Suzuki-Polykondensation synthetisiert wurden, erheblich höhere Intensitäten auf. Diese Beobachtung steht im Einklang mit früheren Untersuchungen von Schlüter¹⁴⁷. Für das Polymere **72b(β)** kann daraus ein mittlerer Polymerisationsgrad von $P_n \approx 15$ abgeschätzt werden. Die Aromatenbereiche der ^{13}C -NMR-Spektren bestätigen noch einmal die oben getroffenen Aussagen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum des Precursor-Polymeren **72b(γ)** beobachtet man neben den aromatischen Absorptionen der Polymerwiederholungseinheit (C^{1-3}) noch zusätzliche Absorptionen bei $\delta = 124,11$ ppm ($\text{C}^{1'}$), $\delta = 133,67$ ppm ($\text{C}^{3'}$) und $\delta = 141,18$ ppm ($\text{C}^{2'}$), die dem Monomeren **39b(γ)** zugeordnet werden können. Des Weiteren kann man Endgruppensignale (*) erkennen, die phenyl-, brom- und wasserstofftragenden Endgruppen sowie Katalysatorresten zuzuordnen sind und auf einen geringen Polymerisationsgrad P_n hindeuten. Der Aromatenbereich des Precursor-Polymeren **72b(β)** weist neben den charakteristischen Absorptionen der Wiederholungseinheit (C^{1-3}) und den Endgruppensignalen (*) keine weiteren Absorptionen mehr auf. Beide Precursor-Polymere **72b(β)** und **72b(γ)** zeigten eine sehr gute Löslichkeit in organischen Solventien. Während das Precursor-Polymere **72b(β)** noch keine Wasserlöslichkeit zeigte, konnte das Polymere **72b(γ)** mit den sehr langen Oligoethylenoxid-Ketten problemlos in Wasser gelöst werden. Zusammenfassend lässt sich die Nickel(0)-promovierte dehalogenierende Polykondensation als geeignete Methode zur Synthese aminofunktionalisierter Poly(*p*-phenylen)-Derivate bewerten. Voraussetzung hierfür scheint aber neben einem ausreichenden Abstand der Aminofunktionen vom Benzolring⁹⁷ eine nicht zu große Länge der Oligoethylenoxid-Seitengruppen zu sein. Durch die Wasserlöslichkeit von **72b(γ)** bereits auf der Precursor-Stufe sollte es nun möglich werden, die Lösungseigenschaften dieses PPP's direkt mit denen der PPP's **19-20** zu vergleichen. Die Intensitäten der Endgruppenabsorptionen in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren lassen allerdings darauf schließen, dass die mittleren Molekulargewichte von **72b(β)** und **72b(γ)** unterhalb derer von über Suzuki-Polykondensation erhaltenen Precursor-Polymeren liegen.

4.3 Löslichkeit der Modell- und Precursorpolymere

Über das Löslichkeitsverhalten der bisher beschriebenen PPP's kann zusammenfassend gesagt werden, dass eine erhöhte Dichte und Länge der Oligoethylenoxid-Seitenketten zu einer verbesserten Löslichkeit in organischen Solventien führt. Im Fall von **66b**(γ) bzw. **72b**(γ) mit sehr langen Oligoethylenoxid-Seitenketten konnte sogar Wasserlöslichkeit auf der Precursor-Stufe erreicht werden. Das Polymer **66c**(α), das über Oligoethylenoxid-einheiten sowohl als Spacer als auch als Seitengruppen verfügt, wies Wasserlöslichkeit auf, nachdem es in wenig DMSO gelöst und anschließend in einen Überschuss an Wasser gegeben wurde. Bei PPP's, die aus dem 1,4-Benzoldiboronsäureester **62** bzw. dem 4,4'-Diphenyldiboronsäureester **65** unter Einsatz des gleichen Dibrombenzol-Monomeren synthetisiert wurden, fällt auf, dass die PPP-Systeme mit Aminogruppen an jeder dritten Phenyl-Einheit eine schlechtere Löslichkeit aufweisen als PPP's mit Substituenten an jedem zweiten Benzolring. Die Ursache hierfür liegt in der abnehmenden Zahl an löslichkeitvermittelnden Seitenketten.

Am Precursor-Polymer **66b**(γ), das bereits auf der Precursor-Stufe Wasserlöslichkeit zeigte, konnte noch ein weiteres Phänomen beobachtet werden: Erwärmt man die wässrige, homogene Lösung von **66b**(γ), tritt ab einer charakteristischen Temperatur (LCST = lower critical solution temperature) eine Trübung der Lösung auf. Kühlt man die Lösung im Anschluss ab, verschwindet die Trübung wieder. Dieses besondere Phasenverhalten kann durch die Balance zwischen den Wechselwirkungen der hydrophoben PPP-Ketten untereinander und der hydrophilen Oligoethylenoxid-Seitenketten mit dem Lösungsmittel erklärt werden¹⁴⁸. Bei niedrigen Temperaturen ist die Wechselwirkung der polaren Oligoethylenoxid-Substituenten mit Wasser wesentlich stärker als die der hydrophoben PPP-Ketten untereinander. Es kommt zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den OEO-Ketten und dem Lösungsmittel. Der daraus resultierende Energiegewinn ist wesentlich größer als der entropische Verlust. Wasser stellt ein gutes Lösungsmittel für das Polymer dar, so dass die Polymerlösung homogen ist. Mit steigender Temperatur nimmt die Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen stetig ab, da der energetische Gewinn, der durch die Bindung entstehen würde, zunehmend kleiner wird¹⁴⁹. Die Polymer-Polymer-Wechselwirkungen gewinnen an Einfluss. Bei der sogenannten θ -Temperatur des Systems sind schließlich die Polymer-Polymer-Wechselwirkungen gleich den Polymer-Solvens-Wechselwirkungen. Oberhalb der kritischen Lösungstemperatur dominieren schließlich die hydrophoben Wechselwirkungen und es kommt zur Phasenseparation¹⁵⁰. Dieses Phänomen stellt ein für polare Polymere typisches temperaturabhängiges Phasenverhalten dar und wird im Augenblick in Bezug auf die Herstellung von „intelligente Materialien“ intensiv studiert¹⁵¹. So wurde an einem bekannten Vertreter dieser Substanzklasse, dem Poly(*N*-vinylisobutyramid), von Suwa *et al.*¹⁵² ein LCST von 39 °C festgestellt. Des Weiteren wird berichtet, dass durch eine Zunahme des hydrophilen Anteils im Polymer oder durch das

Einbringen von ionischen Gruppen eine starke Erhöhung der kritischen Lösungstemperatur oder gar ein Ausbleiben des LCST-Phasenverhaltens beobachtet wird^{97,153}.

Außerdem war sämtlichen dargestellten PPP's gemeinsam, dass diese als Feststoff nach dem Lagern an Luft nach einiger Zeit (Wochen bis Monaten) nicht mehr vollständig löslich waren. Aufgrund der auftretenden Unlöslichkeit wurden zahlreiche Lösungsversuche an den Polymeren durchgeführt, wobei auf Lösungsmittel zurückgegriffen wurde, in denen die Polymere direkt nach der Synthese löslich waren. So konnte in den Lösungsmitteln THF, Chloroform, DMF, DMSO, *o*-Xylol, Tetrachlorethan, Wasser sowie Triethylenglykol trotz starkem Erhitzen unter Rühren keine vollständige Löslichkeit mehr erreicht werden. Innerhalb eines Jahres trat sogar bei sämtlichen Polymeren vollständige Unlöslichkeit auf. Für die auftretende Unlöslichkeit der PPP-Derivate sind vermutlich Oxidationsprozesse an den tertiären Stickstoffatomen verantwortlich, die zu einer chemischen Vernetzung führen. Dies konnte durch IR-Messungen⁹⁷ an unlöslichen Bestandteilen von **71** bestätigt werden, die auf die Anwesenheit von N-Oxiden im Polymer hindeuten. Eine physikalische Vernetzung scheint hingegen ausgeschlossen, da selbst bei Temperaturen um 285 °C (Triethylenglykol) keine Löslichkeit mehr erreicht wurde. Außerdem erwiesen sich die Materialien auch nach Übergang in die Unlöslichkeit als vollkommen röntgenamorph.

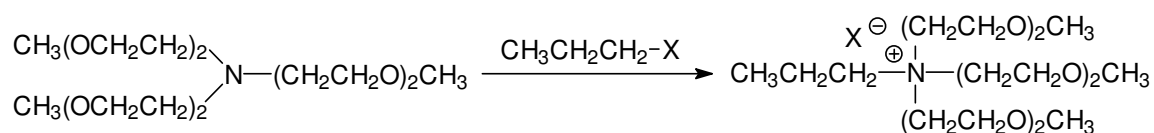
4.4 Polymeranaloge Umsetzungen (Quaternisierung)

Im abschließenden Reaktionsschritt der Polyelektrolytsynthese sollten die umfassend charakterisierten Precursor-Polymere **66b(β)**, **67b(β)** und **66c(α)** durch Quaternisierung der Aminofunktionen mit Propylbromid in die entsprechenden Polyelektrolyte **76b(β)**, **77b(β)** und **76c(α)** überführt werden (Schema 4.14).

Die Umsetzung von Alkylhalogeniden mit tertiären Aminen ist in der Literatur¹⁵⁴ unter dem Namen Menshutkin-Reaktion bekannt. Sie zeichnet sich durch hohe Umsatzgrade bei einem sehr geringen Anteil an Nebenreaktionen aus.

4.4.1 Quaternisierung der Modellverbindung **73**

Zur Optimierung der Bedingungen für die polymeranalogen Quaternisierungen wurden zunächst Modellversuche mit dem tertiären Monoamin **73** gemäß Schema 4.13 durchgeführt. Des Weiteren sollte die Kinetik der Quaternisierung untersucht werden, um später die Ladungsdichte in den PPP-Polyelektrolyten durch nur teilweise Überführung der Amino- in Ammoniumgruppen gezielt einstellen zu können. Damit sollte es möglich werden, den Quaternisierungsgrad α^* von 0 bis 1 beliebig zu variieren.

**73****74:** X = Br**75:** X = I**Schema 4.13**

Zur Synthese von **74** bzw. **75** wurden typischerweise 200 mg des Modellamins **73** in verschiedenen Lösungsmitteln (20 mL) mit einem vierzigfachen molaren Überschuss an Propylbromid bzw. dreißigfachen Überschuss an Propyliodid unter Rückfluss zur Reaktion gebracht. In einem weiteren Versuch wurden 800 mg von **73** in 19 mL reinem Propylbromid (achtzigfacher Überschuss) erhitzt. Zur Untersuchung des Reaktionsfortschrittes (Quaternisierungsgrad α^*) wurden den Reaktionslösungen in regelmäßigen Abständen Proben entnommen und mit Hilfe der NMR-Spektroskopie analysiert. Nach vollständiger Beendigung der Quaternisierungsreaktion wurde das Lösungsmittel abdestilliert und das Produkt im Hochvakuum getrocknet. In den Abbildungen 4.19 bzw. 4.20 ist eine repräsentative Serie von ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren dargestellt, wie sie im Verlauf der Reaktion am Modellamin **73** gemäß Schema 4.13 erhalten werden konnte.

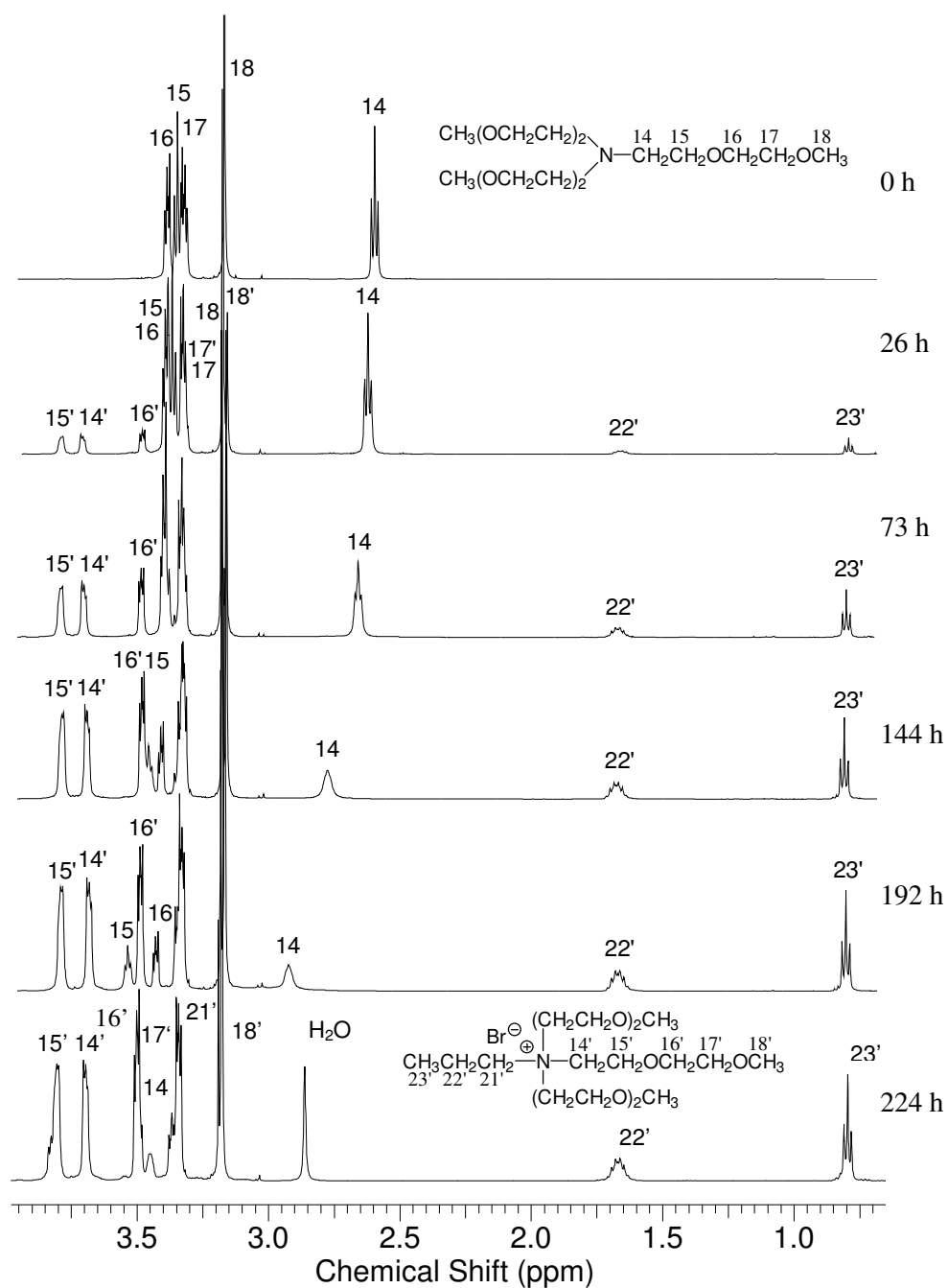


Abbildung 4.19: Serie von ^1H -NMR-Spektren der Proben, die während der Quaternisierungsreaktion des Modellamins **73** in reinem Propylbromid gemäß Schema 4.13 erhalten wurden (CDCl_3 , 25°C)

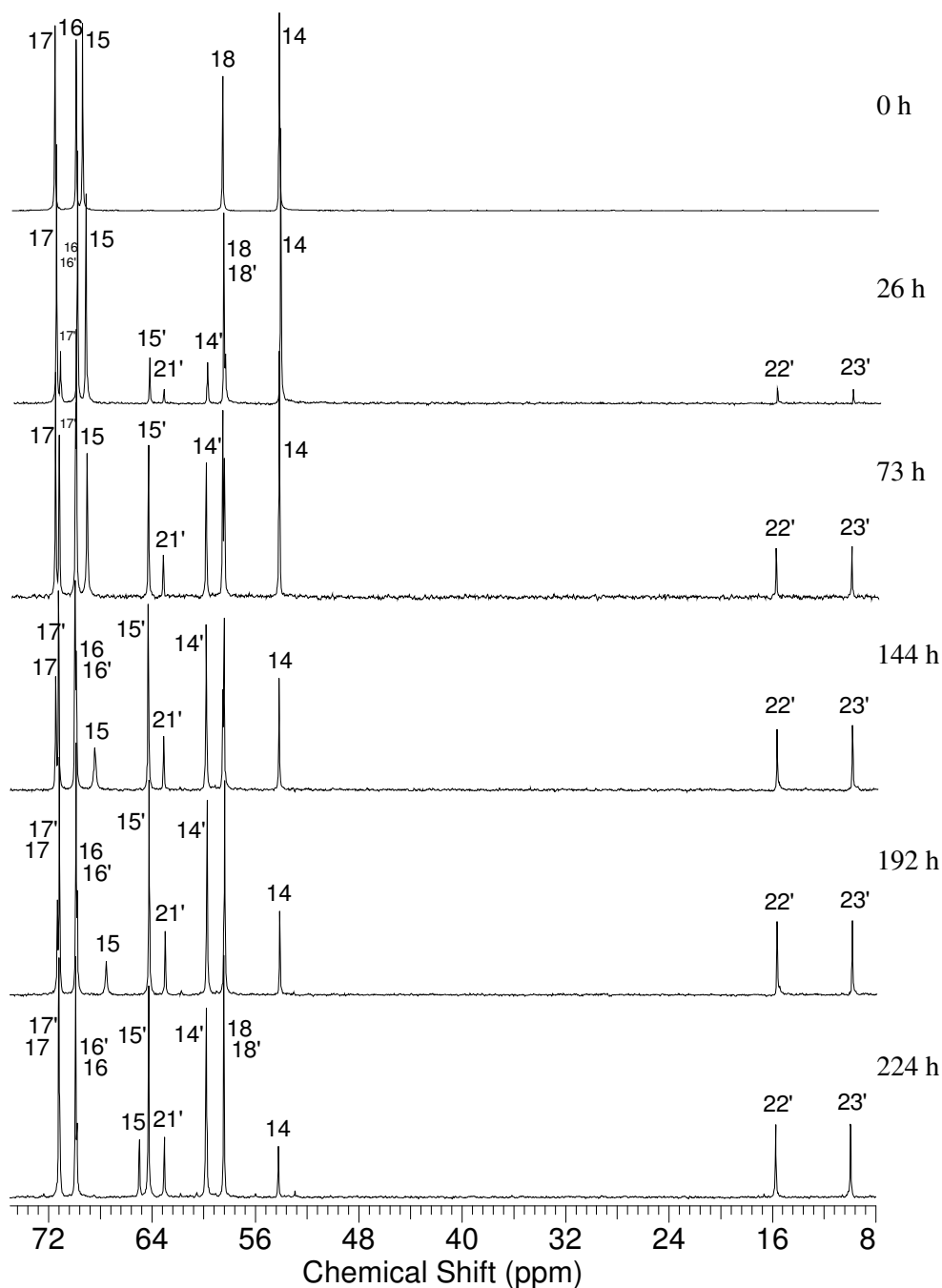


Abbildung 4.20: Serie von ^{13}C -NMR-Spektren der Proben, die während der Quaternisierungsreaktion des Modellamins **73** in reinem Propylbromid gemäß Schema 4.13 erhalten wurden (CDCl_3 , 25°C)

In den ^1H -NMR-Spektren erscheinen die zur Aminogruppe α -ständigen Methylenprotonen (H^{14}) des Modellamins **73** bei $\delta = 2,68$ ppm. Die Absorption der Methoxy-Endgruppen (H^{18}) beobachtet man bei $\delta = 3,31$ ppm und die Oxymethylen-Gruppen absorbieren bei $\delta = 3,41$ (H^{17}), $\delta = 3,44$ ppm (H^{15}) und $\delta = 3,48$ ppm (H^{16}). Im Laufe der Reaktion beobachtet man eine ständige Abnahme der Signalintensität (H^{14} - H^{18}) der Eduktprotonen. Gleichzeitig nimmt die Signalintensität der zur quaternisierten Verbindung **74** gehörenden Signale ($\text{H}^{14'}$ - $\text{H}^{18'}$) stetig zu. Die Methoxy-Protonen ($\text{H}^{18'}$) treten bei $\delta = 3,29$ ppm, die

Oxymethylen-Protonen bei $\delta = 3,93$ ($H^{15'}$), $\delta = 3,85$ ppm ($H^{14'}$), $\delta = 3,61$ ppm ($H^{16'}$) und $\delta = 3,50$ ppm ($H^{17'}$) auf. Die starke Tieffeld-Verschiebung der Signale der Oxymethylen-gruppen der Ammoniumverbindung **74** kann als Folge der durch die positive Ladung am Stickstoff verminderten Abschirmung der Protonen erklärt werden. Diese Abschirmung wird umso schwächer, je näher die betrachtete Methylengruppe am Stickstoff positioniert ist. So erfahren die α -ständigen Methylenprotonen ($H^{14} \rightarrow H^{14'}$) mit $\Delta\delta = 1,17$ ppm den größten Shift. Diese Beobachtung steht in vollem Einklang mit der Literatur^{97,121,155}. Außerdem beobachtet man ein kontinuierliches Anwachsen der Absorptionen ($H^{21'}-H^{23'}$) der Propylgruppe. Hierbei absorbieren die Methylprotonen bei $\delta = 0,91$ ppm ($H^{23'}$), die zur Aminogruppe β - bzw. α -ständige Methylen-Einheiten bei $\delta = 1,78$ ppm ($H^{22'}$) und $\delta = 3,45$ ppm ($H^{21'}$). Sowohl die zur Aminogruppe von **73** α -ständigen Methylenprotonen (H^{14}) als auch die zur Propylgruppe von **74** gehörenden Methyl-Protonen ($H^{23'}$) können zur Quantifizierung der Quaternisierung dienen: Durch Vergleich der Signalintensitäten kann der Quaternisierungsgrad α^* der während der Reaktion entnommenen Proben bestimmt werden (Abbildung 4.16).

In den ^{13}C -NMR-Spektren treten die Signale der zur Aminogruppe α -ständigen Methylenkohlenstoffatome C^{14} von **73** (0 h) bei $\delta = 54,62$ ppm auf. Die Methoxy-C-Atome C^{18} absorbieren bei $\delta = 59,00$ ppm, die Oxymethylen-Kohlenstoffatome bei $\delta = 69,82$ ppm (C^{15}), $\delta = 70,31$ ppm (C^{16}) und $\delta = 71,86$ ppm (C^{17}). Mit zunehmender Reaktionsdauer nehmen diese Absorptionen immer mehr ab, wobei die Signale der Protonen der Ammoniumverbindung **74** entsprechend wachsen ($C^{14'}-C^{18'}$). So beobachtet man die Absorptionen der Methoxy-C-Atome ($C^{18'}$) bei $\delta = 58,90$ ppm, die Kohlenstoffatome der Oxymethylen-Einheiten treten bei $\delta = 60,27$ ppm ($C^{14'}$), $\delta = 64,74$ ppm ($C^{15'}$), $\delta = 70,38$ ppm ($C^{16'}$) und $\delta = 71,65$ ppm ($C^{17'}$) auf. Hierbei wird deutlich, dass die zum Stickstoffatom β -ständigen Kohlenstoffatome ($C^{15} \rightarrow C^{15'}$) durch die Quaternisierung einen Hochfeld-Shift von $\Delta\delta = 5,08$ ppm erfahren. Hingegen weisen die zum Stickstoff α -ständigen Kohlenstoff-Atome ($H^{14} \rightarrow H^{14'}$) einen Tieffeld-Shift von $\Delta\delta = 5,65$ ppm auf. Diese Beobachtungen stimmen wiederum mit Angaben in der Literatur überein⁹⁷. Außerdem beobachtet man zusätzliche Absorptionen bei $\delta = 10,40$ ppm ($C^{23'}$), $\delta = 16,22$ ppm ($C^{22'}$) und $\delta = 63,54$ ppm ($C^{21'}$), welche von den Protonen der in der Quaternisierungsreaktion eingeführten Propylgruppe stammen.

In Abbildung 4.21 sind die mit Hilfe des Signals der CH_3 -Protonen der Propylgruppe sowie der Methoxy-Protonen berechneten Quaternisierungsgrade α^* aus den ^1H -NMR-Spektren der Proben wiedergegeben.

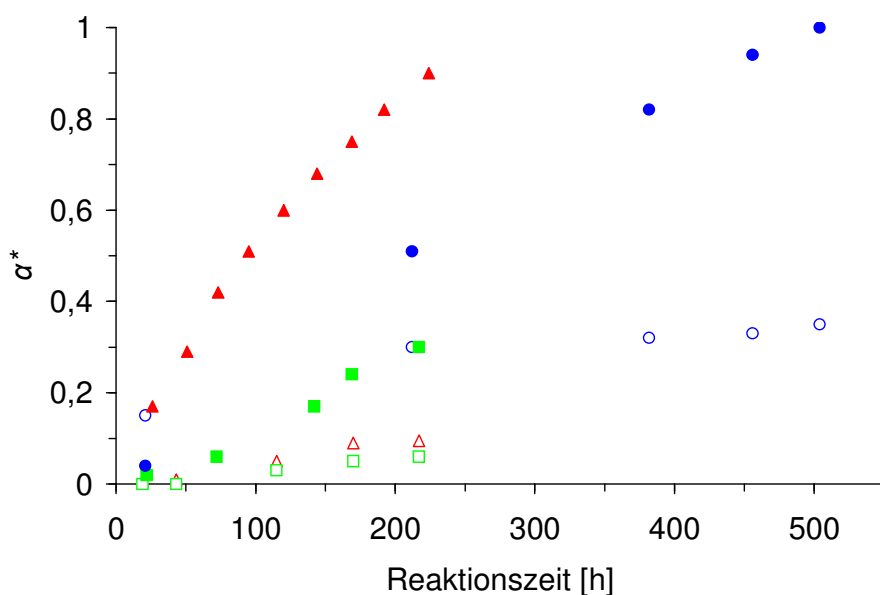


Abbildung 4.21: Quaternisierungsgrad α^* als Funktion der Reaktionszeit für die Umsetzung des Amins **73** mit Propylbromid in Methylenchlorid (\square), Ethanol (Δ), Chloroform (\blacksquare) bzw. reinem Propylbromid (\blacktriangle) sowie für die Umsetzung von **73** mit Propyliodid in Ethanol (\circ) bzw. Chloroform (\bullet)

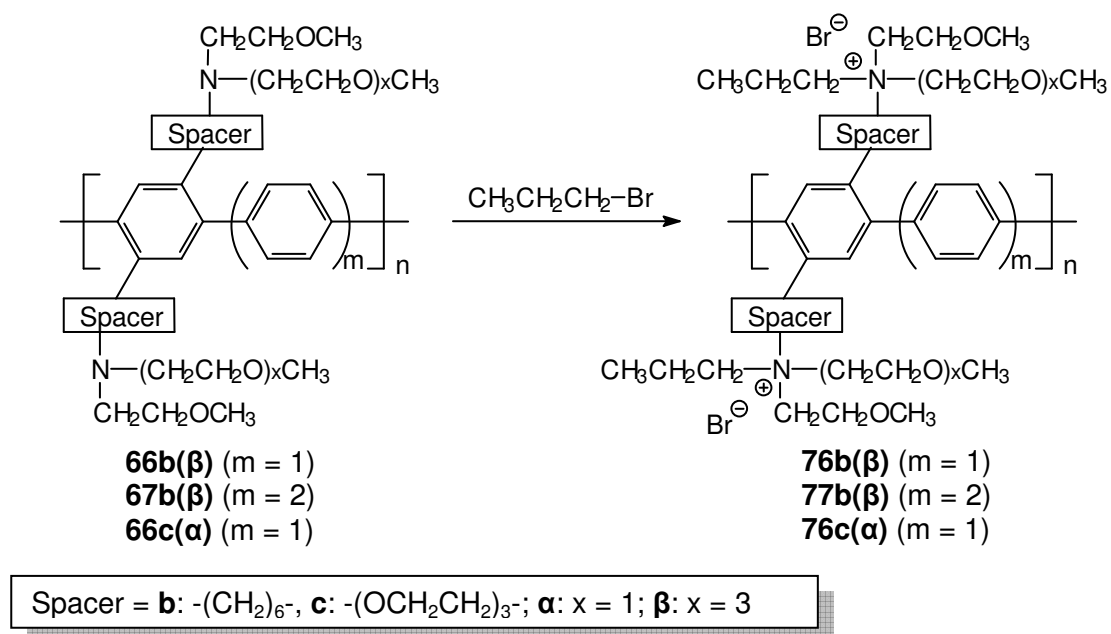
Es ist deutlich erkennbar, dass mit Propylbromid bei Verzicht auf Lösungsmittel der schnellste Anstieg des Quaternisierungsgrades α^* (\blacktriangle) beobachtet werden kann. In Dichlormethan (\square) ist die Reaktion am langsamsten, gefolgt von Ethanol (Δ) und Chloroform (\blacksquare). Während bei einer Reaktionszeit von 170 h in Dichlormethan 5%, in Ethanol 9 % und in Chloroform 24 % der Aminogruppen von **73** quaternisiert sind, weisen die Aminogruppen in reinem Propylbromid einen Quaternisierungsgrad α^* von 0,75 auf. Am Ende der Reaktion (\blacktriangle) nach 224 h ist schließlich 90 % des Modellamins **73** quaternisiert. In Dichlormethan und Ethanol scheint nach ca. 170 h keine weitere Quaternisierung mehr zu erfolgen. Außerdem ist zu beobachten, dass die Reaktion sehr langsam startet. So hatte auch nach 43 h Erhitzen in Dichlormethan noch keine erkennbare Quaternisierung stattgefunden ($\alpha^* \approx 0$). Hingegen ist in Chloroform nach 217 h 30 % des Amins quaternisiert. Die unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit in den verschiedenen Medien kann vor allem auf die verschiedenen Siedetemperaturen zurückgeführt werden. Reines Propylbromid bietet des Weiteren den Vorteil, dass neben der vergleichsweise hohen Reaktionstemperatur die Konzentration an Alkylierungsreagenz die höchstmögliche ist. Verwendet man hingegen Propyliodid als Quaternisierungsreagenz, so wird deutlich, dass die erhöhte Reaktivität dieses Alkylierungsmittels zu höheren Quaternisierungsgraden führt. So ist mit Propyliodid in Chloroform (\bullet) nach ca. 9 Tagen schon 51 % des Amins quaternisiert. Außerdem erreicht man mit Propyliodid in Chloroform einen quantitativen Umsatz ($\alpha^* = 1$). Bessere Resultate finden sich auch in Ethanol (\circ). Allerdings scheint auch in Ethanol nach 212 h die Reaktion fast zum Stillstand zu kommen ($\alpha^* = 0,3$). Dies könnte dadurch erklärt werden, dass das Lösungsmittel selbst alkyliert wurde und dadurch das Alkylierungsreagenz mit der Zeit verschwand. Gleichzeitig wurde vermutlich durch

die bei der Alkylierung des Ethanolts entstehende Iodwasserstoffsäure ein Teil der Aminogruppen protoniert, so dass diese daraufhin nicht mehr für eine Quaternisierung zugänglich waren. Dies wird durch das Verschwinden des charakteristischen Signals der α -Methylen-Protonen (NCH_2) von **73** im ^1H -NMR-Spektrum deutlich. In allen anderen Modellexperimenten konnte eine Protonierung der Stickstoffatome von **73** ausgeschlossen werden.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass im Fall der Quaternisierung mit Propylbromid nur dann hohe Quaternisierungsgrade α^* erreicht wurden, wenn die Umsetzung in reinem 1-Brompropan erfolgte ($\alpha^* = 0,9$). Beim reaktiveren 1-Iodpropan konnte hingegen auch im Lösungsmittel Chloroform ein quantitativer Umsatz erreicht werden ($\alpha^* = 1$).

4.4.2 Darstellung der PPP-Polyelektrolyte **76b**(β), **77b**(β) und **76c**(α)

Die Quaternisierung der Precursor-Polymere **76b**(β), **77b**(β) und **76c**(α) erfolgte entsprechend den Ergebnissen der Modellexperimente in reinem Propylbromid (Schema 4.14). Auf eine Umsetzung mit Propyliodid wurde zunächst verzichtet.



Schema 4.14

Dazu wurden die Polymere in Propylbromid erhitzt. Dabei stellte sich zunächst heraus, dass die Wasserfreiheit der Edukte, die bei OEO-Substituenten nicht immer leicht zu erreichen ist, und ein Feuchtigkeitsausschluss während der Reaktion für eine erfolgreiche Quaternisierung unbedingt nötig sind. Zur Entfernung des Wassers aus den Polymeren

wurden diese deshalb vor Reaktionsbeginn in wenig Methylenchlorid aufgenommen und das sich bildende Wasser/Lösungsmittel-Azeotrop im Vakuum entfernt. Nach 7-tägigem Erhitzen unter Rückfluss wurde die Reaktion abgebrochen, nachdem bereits nach 4 Tagen die entstandenen Polyelektrolyte sukzessive aus der Reaktionslösung auszufallen begannen. So konnte **76b(β)** in 86 %iger Ausbeute isoliert werden. **77b(β)** konnte zwar ebenfalls in einer Ausbeute von 88 % erhalten werden, war nach seiner Isolierung aber nicht wieder in Lösung zu bringen. Die Unlöslichkeit lässt sich vermutlich auf die Bildung sehr beständiger Aggregate, hingegen eher nicht auf eine chemische Vernetzung zurückführen. Im Falle der Synthese von **76c(α)** trat das in Kapitel 4.2.7 bereits diskutierte Problem auf, dass der ungeladene Precursor **66c(α)** während der Lagerung als Feststoff aufgrund chemischer Vernetzung teilweise unlöslich geworden war. So musste die Quaternisierung in Suspension erfolgen. Anschließend konnte der wasserlösliche Polyelektrolyt **76c(α)** vom wasserunlöslichen Edukt **66c(α)** durch Aufschlämmen des in Propylbromid unlöslichen Niederschlags in Wasser und anschließende Filtration abgetrennt werden. Jedoch betrug die Ausbeute nur 27 %. Auch Polyelektrolyt **76b(β)** wies neben einer guten Löslichkeit in organischen Solventien - im Gegensatz zum Precursor-Polymeren **66b(β)** - eine ausgezeichnete Wasserlöslichkeit auf.

Mit Hilfe der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie von 2D-NMR-Experimenten (COSYDF, HSQC, HMBC) erfolgte die umfassende Spektrumzuordnung für die Polyelektrolyte **76b(β)** sowie **76c(α)**. Der Quaternisierungsgrad wurde durch Vergleich der Signalintensitäten der CH_3 -Protonen der Propylgruppe mit den aromatischen Protonen H^5 berechnet. In Abbildung 4.22 sind als Beispiel die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **76b(β)** dargestellt. Im Protonenspektrum absorbieren die Methyl-Protonen der Propylgruppe bei $\delta = 0,94 \text{ ppm}$ (H^{23}), die zur Aminofunktionalität β -ständigen Methylen-Protonen H^{22} bei $\delta = 1,72 \text{ ppm}$. Die Integration der oben genannten Signale lässt auf einen Quaternisierungsgrad von $\alpha^* \approx 0,92$ schließen. Für den Polyelektrolyten **76c(α)** wurde analog ein Quaternisierungsgrad von $\alpha^* \approx 0,85$ abgeschätzt. Die unvollständige Quaternisierung von **76b(β)** wird dadurch deutlich, dass das Signal bei $\delta = 3,20 \text{ ppm}$ den zur tertiären Aminogruppe α -ständigen Methylenprotonen H^{13*} des Edukts (siehe Abbildung 4.16) zugeordnet werden kann. Ein Teil der Protonen der Hexylspacer (H^{9-12}) des Polyelektrolyten treten - wie beim Polymeren **66b(β)** (Abbildung 4.16) - zwischen $\delta = 1,28 \text{ ppm}$ und $\delta = 1,71 \text{ ppm}$ auf. Die benzyllischen Protonen H^8 absorbieren bei $\delta = 2,65 \text{ ppm}$. Jedoch sind im Gegensatz zum Precursor **66b(β)** in diesem Bereich keine Signale zu beobachten, die den Aminomethylen-Protonen zugeordnet werden könnten (H^{13} bzw. H^{14} , $\text{H}^{14'}$ in Abbildung 4.16). Die Protonen H^{13} , H^{14} , $\text{H}^{14'}$ und H^{21} erfahren vielmehr aufgrund der Quaternisierung der Stickstoffatome einen starken Tieffeld-Shift: Die Protonen H^{21} erscheinen bei $\delta = 3,37 \text{ ppm}$, $\text{H}^{14'}$ und H^{14} absorbieren bei $\delta = 3,78 \text{ ppm}$. Die Aminomethylen-Protonen der verbliebenen tertiären Aminogruppen (H^{13*} , H^{14*}) erfahren im Laufe der Reaktion ebenfalls einen leichten Tieffeld-Shift. Sie absorbieren jetzt im Bereich der Oxymethylen-

Einheiten. Für die Protonen $H^{15'}$ und H^{15} beobachtet man ebenfalls einen Tieffeld-Shift: Diese absorbieren nun bei $\delta = 3,78$ ppm (H^{15}) bzw. $\delta = 3,90$ ppm ($H^{15'}$). Allerdings ist dieser Shift - im Einklang mit den Modellexperimenten - wesentlich geringer. Neben den charakteristischen Absorptionen der restlichen Oxymethylen-Protonen im Bereich von $\delta = 3,47$ ppm bis $\delta = 3,60$ ppm kann man bei $\delta = 3,27$ ppm das nahezu unveränderte Signal der Methoxy-Protonen ($H^{20'}$, H^{16}) erkennen. Auch im Aromatenbereich absorbieren die Protonen H^3 und H^5 gegenüber den Aromatensignalen des Precursors **66b(β)** (Abbildung 4.16) nahezu unverändert bei $\delta = 7,20$ ppm bzw. $\delta = 7,41$ ppm.

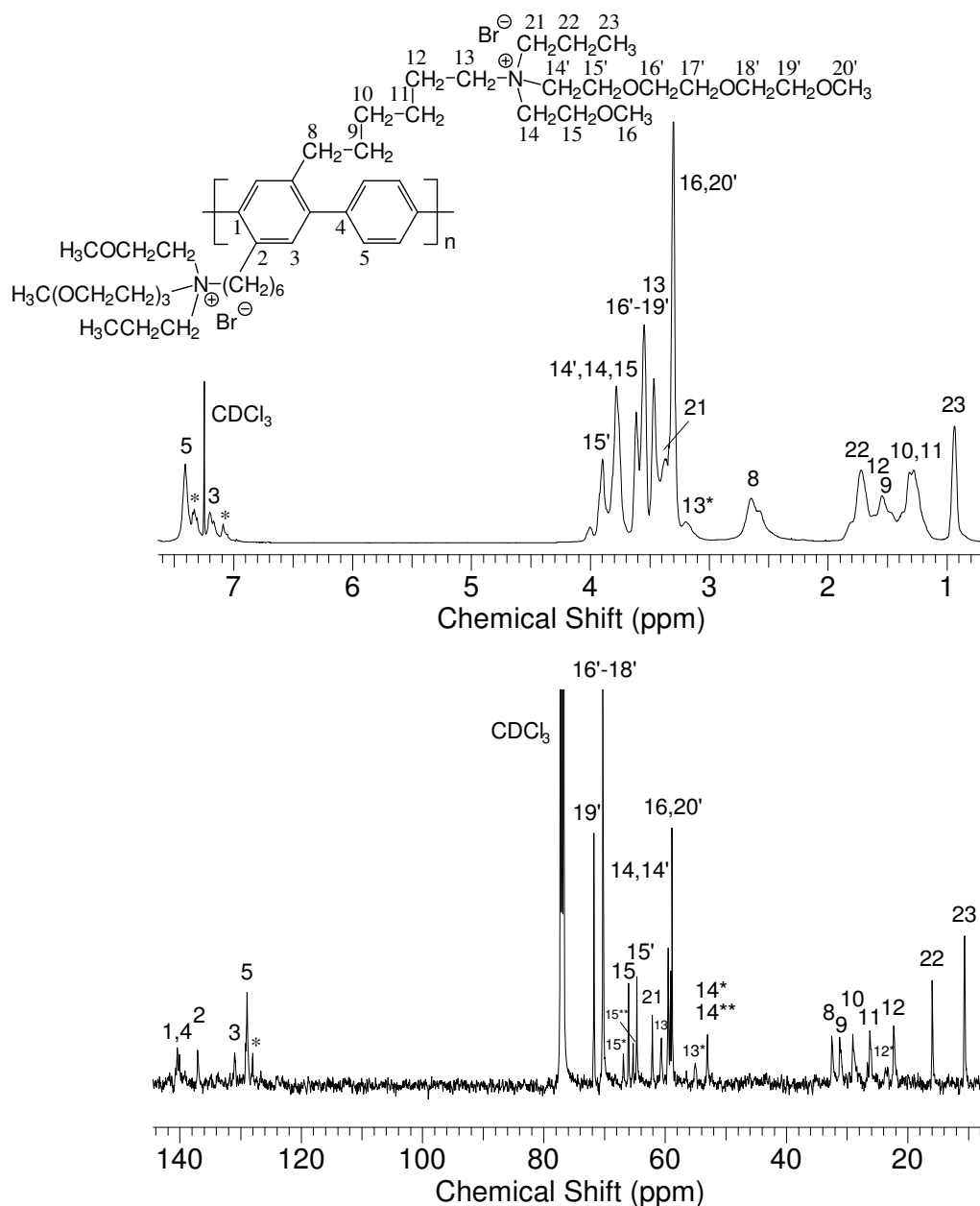


Abbildung 4.22: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von -Polyelektrolyt **76b(β)** mit einem Quaternisierungsgrad von $\alpha^* = 0,92$ (CDCl_3 , 25 °C)

Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheinen die Signale der Propyl-Kohlenstoffatome bei $\delta = 10,64$ ppm (C^{23}), $\delta = 15,97$ ppm (C^{22}) und $\delta = 62,12$ ppm (C^{21}). Die Absorptionen der ersten fünf Kohlenstoffatome der aliphatischen Hexyl-Seitenketten (C^{8-12}) treten zwischen $\delta = 22,33$ ppm und $\delta = 32,55$ ppm auf. Dabei fällt auf, dass die zur Ammoniumgruppe β -ständigen Methylen-Kohlenstoffatome (C^{12}) des Spacers einen leichten Hochfeld-Shift von $\delta = 27,07$ ppm nach $\delta = 22,32$ ppm erfahren. Bei $\delta = 53,07$ ppm (H^{14*} , H^{14**}) und $\delta = 55,09$ ppm (H^{13*}) erkennt man die Signale der α -ständigen Methylen-Kohlenstoffatome der nicht quaternisierten tertiären Aminogruppen. Die charakteristischen Signale der Methoxy-Endgruppen beobachtet man bei $\delta = 58,89$ ppm und $\delta = 59,13$ ppm ($\text{C}^{20'}$, C^{16}). Im Bereich zwischen $\delta = 59,51$ ppm und $\delta = 71,77$ ppm können die OCH_2 - und die $^+\text{NCH}_2$ -Kohlenstoffatome detektiert werden. Die Kohlenstoffatome $\text{C}^{14'}$ bzw. C^{14} erfahren nach der Quaternisierung einen Tieffeld-Shift und absorbieren bei $\delta = 59,51$ ppm, die Kohlenstoffatome $\text{C}^{15'}$ und C^{15} hingegen einen Hochfeld-Shift zu $\delta = 64,67$ ppm ($\text{C}^{15'}$) und $\delta = 66,06$ ppm (C^{15}). Die charakteristischen Absorptionen der aromatischen Kohlenstoffatome beobachtet man bei $\delta = 128,96$ ppm (C^5), $\delta = 130,99$ ppm (C^3), $\delta = 137,12$ ppm (C^2), $\delta = 140,10$ ppm und $\delta = 140,47$ ppm (C^1 , C^4). Die mit Sternchen markierten Absorptionen geringerer Intensität können Endgruppen zugeordnet werden.

Im Folgenden wurde die Kinetik der Quaternisierung der Polymere näher untersucht. Hierzu wurde der ungeladene Precursor in reinem Propylbromid erhitzt und der Reaktionslösung in regelmäßigen Abständen Proben entnommen. Da der Polyelektrolyt nach ca. 4 Tagen sukzessive aus der Reaktionslösung ausfiel, wurde nach Beendigung der Reaktion die entstandene Suspension filtriert. Das Filtrat wurde daraufhin vom Propylbromid im Hochvakuum befreit und vom erhaltenen Polyelektrolyten der Quaternisierungsgrad α^* (\blacktriangle) mittels der ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmt. Der im Filter verbliebene Rückstand wurde getrocknet und ebenfalls NMR-spektroskopisch untersucht (\triangle). In Abbildung 4.23 ist der zeitliche Verlauf des Quaternisierungsgrades α^* für Precursor **66b**(β) aufgetragen.

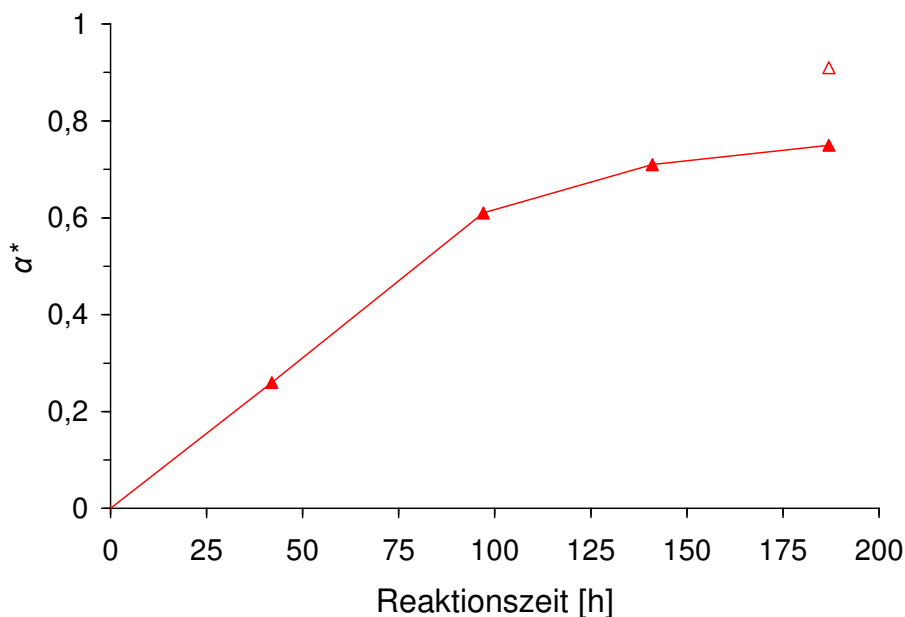


Abbildung 4.23: Quaternisierungsgrad α^* als Funktion der Reaktionszeit bei der Umsetzung von **66b(β)** in reinem Propylbromid (71 °C). (▲): Quaternisierungsgrade α^* des Polyelektrolyten in Lösung; (Δ): Quaternisierungsgrad α^* des aus der Reaktionslösung ausgefallenen Anteils des Polyelektrolyten nach Reaktionsende

Auch hier beobachtet man ein Absinken der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem α^* . Nach nahezu linearem Anstieg von α^* während der ersten 100 h sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit jedoch schneller ab als beim Modellamin (Abbildung 4.21). Dies könnte darauf zurückgeführt werden, dass der Polyelektrolyt **76b(β)** bei steigender Dichte der positiven Ladungen sukzessive unlöslich wird. Durch das Ausfallen ist **76b(β)** weiterer Quaternisierung entzogen. Dies mag auch der Grund dafür sein, dass man keine quantitative Umsetzung erhält. Auch bleibt ein kleiner Anteil von **76b(β)** mit geringerem Quaternisierungsgrad ($\alpha^* = 0,75$) in Lösung. Neben dem Ausfallen könnte das Sinken der Reaktionsgeschwindigkeit auch darauf zurückzuführen sein, dass mit zunehmender Ladungsdichte auf der Polymerkette die Nukleophilie der verbliebenen tertiären Amine sinkt. Dieser Effekt sollte im wenig polaren Medium Propylbromid allerdings nicht zu stark ausgeprägt sein. Nach ca. 200 h scheint die Reaktion vollständig zum Stillstand gekommen zu sein. Der Quaternisierungsgrad des dann vorliegenden Feststoffes beträgt $\alpha^* \approx 0,92$. Er liegt damit im Bereich des Modellamins ($\alpha^* = 0,90$), was wiederum dafür spricht, dass der Einfluss von Nachbargruppeneffekten gering ist. In Untersuchungen von P. Wittmeyer⁹⁷ wird berichtet, dass am kettensteifen Precursor **71** (Abbildung 4.12) mit Propyliodid in THF eine quantitative Umsetzung erreicht wurde, während mit Propylbromid nur 80 % der Aminofunktionalitäten quaternisiert wurden. Dies kann - analog den Experimenten am Modellamin **73** - auf die erhöhte Reaktivität des 1-Iodpropans zurückgeführt werden. Die unvollständige Quaternisierung stimmt auch mit Ergebnissen von Reynolds *et al.*¹²¹ überein, die für ein ähnlich aufgebautes Precursor-Polymer **34** - bei

Einsatz von Ethylbromid als Reagenz - Quaternisierungsgrade zwischen $\alpha^* = 0,8$ und $0,9$ erhielten.

Zusammenfassend kann man sagen, dass eine problemlose Quaternisierung der Precursor-Polymere im gelösten Zustand möglich ist. Des Weiteren kann der Quaternisierungsgrad für **76b(β)** im Bereich von $\alpha^* = 0$ bis $0,92$ beliebig variiert werden. Dadurch sollte es nun möglich sein, die Lösungseigenschaften der PPP's in Abhängigkeit der Ladungsdichte zu untersuchen.

5 Charakterisierung und polymeranaloge Umsetzungen von Polyethylenimin

5.1 Polyethylenimin

Polyethylenimin (PEI) ist im völlig protonierten Zustand in wässriger Lösung ein Polykation mit sehr hoher Ladungsdichte¹⁵⁶. Diese hohe Kationendichte macht es für eine Fülle von industriellen Anwendungen interessant. Einen der größten Märkte für Polyethylenimine stellt die Papierindustrie dar. Hier wird es zur Verbesserung der Füllstoffretention sowie zur Erzielung einer verbesserten Nassfestigkeit genutzt¹⁵⁷. Des Weiteren begünstigt das Polymer die Flokkulation der negativ geladenen Papierfibrillen¹⁵⁸ und wird zur Reinigung von verschmutztem Wasser eingesetzt¹⁵⁹. Aufgrund der Reaktivität der Aminogruppen wird es in Zigarettenfiltern zur Beseitigung von Aldehyden¹⁶⁰ und zur Absorption und Neutralisation von sauren Gasen¹⁶¹ eingesetzt.

Die meisten kommerziell erhältlichen Polyethylenimine zeichnen sich durch eine verzweigte Kettenarchitektur aus (branched PEI = BPEI). Neben der verzweigten Form kann das Polyethylenimin aber auch linear (linear PEI = LPEI) erhalten werden (Abbildung 5.1).

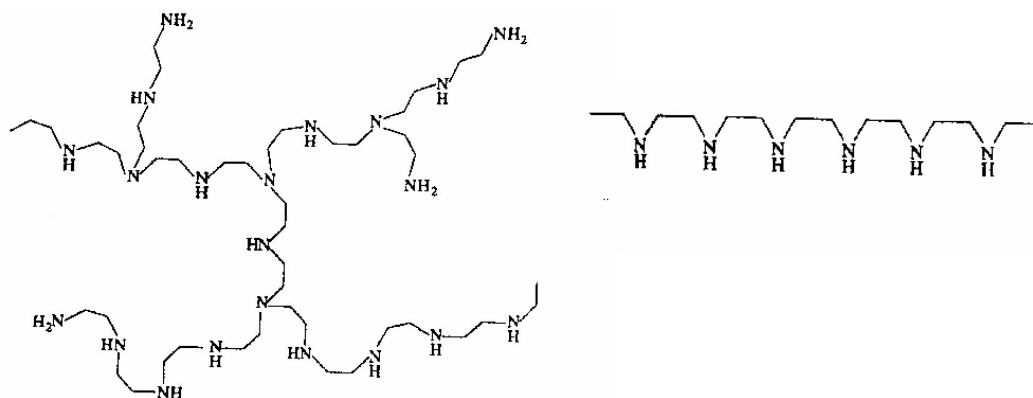
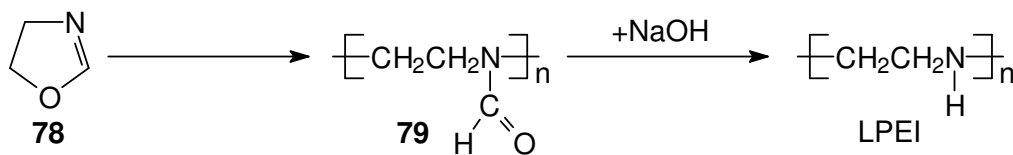


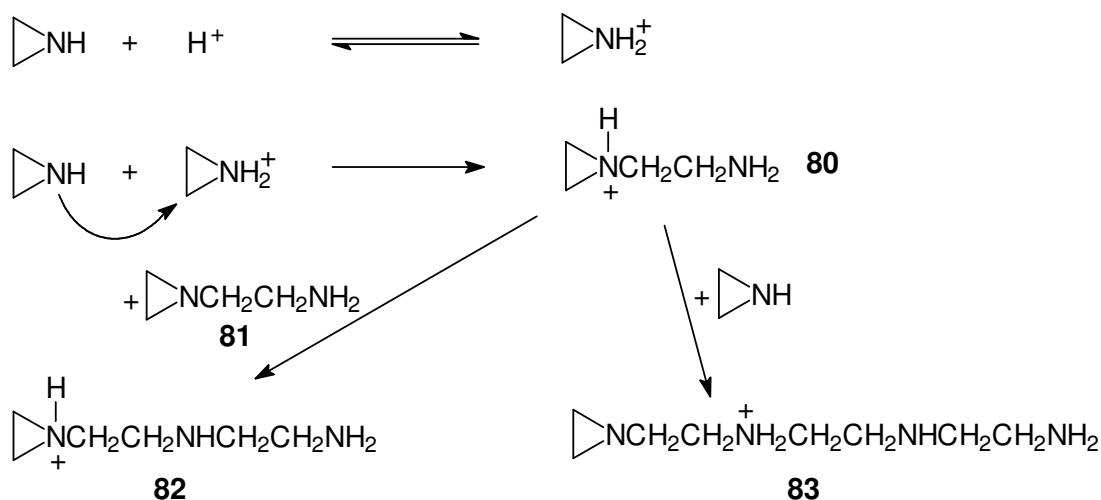
Abbildung 5.1: Struktur von verzweigtem PEI (BPEI) (links) und linearem Polyethylenimin (LPEI) (rechts)

Unverzweigtes PEI kann auf unterschiedliche Weise hergestellt werden, wie z. B. durch die mit $\text{C}_2\text{H}_5[\text{BF}_3\text{OC}_2\text{H}_5]$ initiierte kationische, ringöffnende Polymerisation unsubstituierten 2-Oxazolin **78**. Das dabei zunächst entstehende Poly(N-formylethylenimin)¹⁶² **79** kann im Anschluss durch alkalische Hydrolyse ins LPEI überführt werden (Schema 5.1). LPEI wird im Gegensatz zum verzweigten Polyethylenimin nicht großtechnisch hergestellt.

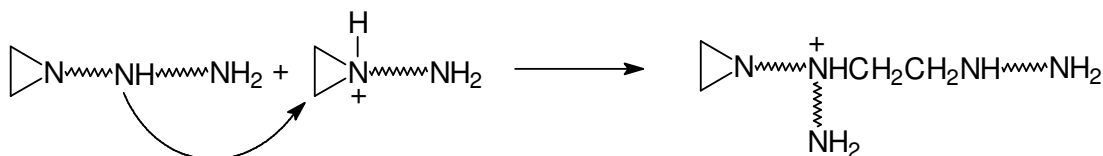


Schema 5.1: Darstellung von linearem Polyethylenimin (LPEI)¹⁶³

Verzweigte Polyethylenimine sind über ringöffnende Polymerisation von Ethylenimin mit kationischen Initiatoren gemäß Schema 5.2 in großen Mengen sehr gut zugänglich¹⁶⁴.



Verzweigungsbildung



Schema 5.2: Initiations- und Fortpflanzungsschritte in der Ethyleniminpolymerisation¹⁶⁵

Der Mechanismus der kationischen Polymerisation von Ethylenimin ist sehr gut untersucht¹⁶⁶. Hierbei stellt das tertiäre Aziridinium-Ion **80** die aktive Spezies der Polymerisationsreaktion dar. Dieses reagiert im Folgenden mit dem Aziridin **81** oder mit Ethylenimin zu den linearen Produkten **82** und **83**. Die Verzweigungen, welche sich in großer Vielzahl bereits während dieser ersten Phase der Polymerisation bilden, kommen durch Reaktion der sekundären Stickstoffatome in der Polyethyleniminkette mit einem Aziridinium-Ion zustande (siehe Schema 5.2: Verzweigungsbildung)¹⁶⁷. Aufgrund der Verzweigungen enthalten die Polyethylenimine sowohl primäre als auch sekundäre und tertiäre Aminogruppen. Arbeiten von Dick und Ham¹⁶⁵ zeigen, dass trotz verschiedener Darstellungsweisen und Molekulargewichte der Polyethylenimine im Schnitt eine Verzweigung an jedem dritten Stickstoffatom in der Hauptkette auftritt (siehe Abbildung 5.1). Die

Stickstoffatome, die als Verzweigungsstellen innerhalb der Kette dienen, sind tertiär. Da jeder Verzweigungspunkt automatisch auch eine zusätzliche Endgruppe bedingt, kann die Anzahl von primären und tertiären Aminogruppen als nahezu identisch angenommen werden. Der prozentuale Anteil an primären bzw. tertiären Aminogruppen im Polyethylenimin beträgt somit jeweils ca. 25 %^{156,168}. Die restlichen 50 % entfallen auf die sekundären Aminoheiten in den Ketten^{164,165}.

In dieser Arbeit wurde auf zwei kommerziell erhältliche verzweigte Polyethylenimine (PEI) der Firma BASF zurückgegriffen. Es handelt sich einerseits um ein niedermolekulares Ethylenimin-Homopolymer mit dem Handelsnamen LUPASOL® FG (**84**) mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von $M_w = 800$ g/mol und andererseits um das höhermolekulare Ethylenimin-Homopolymer LUPASOL® WF (**85**) mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von $M_w = 25000$ g/mol. Auf Grund der Tatsache, dass Polyethylenimin Aminogruppen besitzt, sollte es möglich sein, kationische Polyelektrolyte mit vergleichbarer Ladungsdichte herzustellen, wie sie in den PPP-Polyelektrolyten vorliegt. herstellen. Damit sollten sie ein ideales Referenzsystem sein, um die Lösungseigenschaften von konformativ flexiblen, verzweigten Polyelektrolyten mit denen kettensteifer PPP-Polyelektrolyte zu vergleichen und so neben den elektrostatischen Effekten auch den Einfluss variabler Kettenkonformationen sowie der Kettenarchitektur auf das Polyelektrolytverhalten in Lösung abzuschätzen.

5.2 Charakterisierung der kommerziellen Polyethylenimine

5.2.1 NMR-Spektroskopie

Mit Hilfe von NMR-spektroskopischen Untersuchungen sollte zunächst eine Aufklärung der Struktur der verwendeten Polyethylenimine erfolgen. Das Verhältnis von primären, sekundären und tertiären Aminen ist für die Interpretation der später beschriebenen Messungen von enormer Wichtigkeit. Außerdem ist eine explizite Zuordnung der Signale in den NMR-Spektren der beiden Polyethylenimine, die als Edukte für nachfolgende Reaktionen (Ethoxylierung und Quaternisierung) dienen, notwendig. Vor den NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden aus den Polyethyleniminien niedermolekulare Verunreinigungen entfernt. Die Reinigung des niedermolekularen PEI **84** erfolgte säulenchromatographisch unter Zuhilfenahme einer Säule, die mit über Divinylbenzol vernetzten Polystyrolkugeln gefüllt war. Als Laufmittel wurde ein Lösungsmittelgemisch aus Toluol/Methylenchlorid mit 2 Vol.-% Triethylamin verwendet. Das Trennprinzip dieser Chromatographie beruht auf dem Größenausschluss: Die niedermolekularen Verunreinigungen verbleiben durch Diffusion in die Poren des Füllmaterials länger in der Säule als das Polyethylenimin. Die Reinigung des höhermolekularen Polyethylenimins **85**

wurde mit Hilfe einer Ultrafiltration in einer Serum-Replacement-Zelle vorgenommen (siehe Kapitel 9.1).

Zur präzisen Zuordnung der NMR-Signale wurde auf die 2D-NMR-Spektroskopie zurückgegriffen. Je nach gewählter Pulsfolge lassen sich so die $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungen zwischen den Protonen direkt benachbarter Kohlenstoffatome (gs-COSYDF = gradient selected COrelated SpectroscopY¹⁶⁹), die $^1J_{\text{H,C}}$ -Kopplung zwischen einem Proton und dem Kohlenstoffatom, an das es gebunden ist (gs-HSQC = gradient selected Heteronuclear Single Quantum Correlation¹⁷⁰), oder die $^3J_{\text{H,C}}$ -Kopplungen (sowie schwache $^2J_{\text{H,C}}$ -Kopplungen) zwischen einem Proton und dem übernächsten (nächsten) Kohlenstoffatom (gs-HMBC = gradient selected Heteronuclear Multiple Bond Correlation¹⁷⁰) erkennen¹⁷¹. Außerdem wurden auch die $J_{\text{H,N}}$ -Kopplungen zwischen einem Proton und seinen benachbarten Stickstoffatomen ($^1\text{H}^{15}\text{N}$ -gs-HMBC¹⁷¹) herangezogen. Zur Untersuchung der Anteile an primären, sekundären und tertiären Aminogruppen wurde die quantitative ^{13}C -NMR-Spektroskopie eingesetzt (inverse gated decoupling¹⁷¹). Hierbei muss das Relaxations-Delay zwischen den einzelnen Pulsen so gewählt werden, dass es länger ist als die Relaxationszeit des „langsamsten“ C-Kerns¹⁷¹.

In den nachfolgenden Abbildungen sind stellvertretend zum einen das COSYDF-Spektrum von **84** und zum anderen das quantitative ^{13}C -NMR-Spektrum von **84** wiedergegeben. Des Weiteren sind im Inset von Abbildung 5.2 Strukturelemente, die in verzweigten Polyethylenimininen vorhanden sind, dargestellt. Die Nummerierung in den acht verschiedenen Strukturformeln dient der Signalzuordnung in den Spektren und steht jeweils stellvertretend für eine CH_2 -Gruppe. Hierbei bezeichnen die Nummern 7 und 8 CH_2 -Einheiten, welche an ein endständiges primäres Stickstoffatom gebunden sind (rot). Sie unterscheiden sich lediglich darin, dass sie über eine weitere CH_2 -Gruppe mit einem sekundären (7) bzw. tertiären Stickstoffatom (8) verbunden sind. Die Nummern 4 bis 6 (blau) entsprechen Methylen-Gruppen, die unmittelbar an eine sekundäre, die Signale 1, 2 und 3 (grün) stehen für CH_2 -Einheiten, welche an tertiäre Amino-Einheiten gebunden sind. Sie unterscheiden sich lediglich in ihrem Verknüpfungsmuster, d. h. über die Bindung der benachbarten Methylen-Einheit mit einer primären (1 und 4), sekundären (2 und 5) oder tertiären (3 und 6) Aminogruppe.

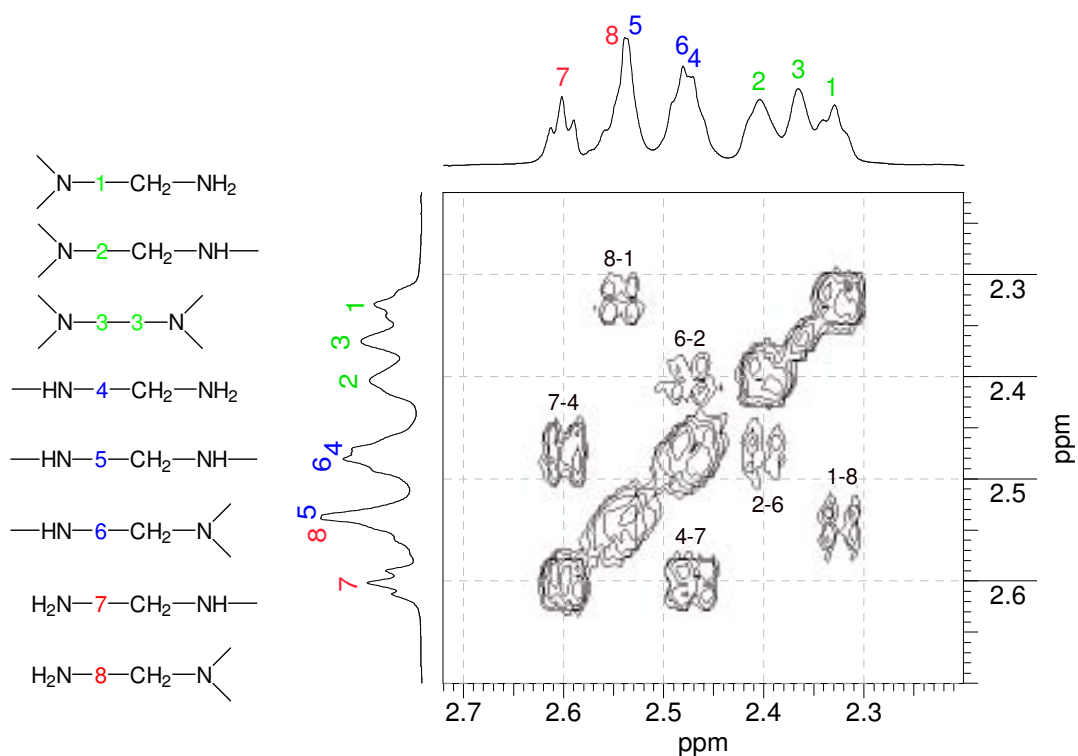


Abbildung 5.2: COSYDF-Spektrum von **84** (rechts) (CDCl_3 , 25 °C) inklusive der acht möglichen strukturellen Einheiten im verzweigten Polyethylenimin (links). Die Peaknummern im Spektrum repräsentieren Methyleinheiten, die an primäre (rot), sekundäre (blau) oder tertiäre (grün) Aminogruppen gebunden sind

Im ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 5.2) absorbieren die Methylen-Gruppen 1, 2 und 3 bei $\delta = 2,32$ ppm (1), $\delta = 2,36$ ppm (3) und $\delta = 2,40$ ppm (2), die an sekundäre Stickstoffatome gebundene Protonen der CH_2 -Einheiten bei $\delta = 2,47$ ppm (4), $\delta = 2,49$ ppm (6) und $\delta = 2,53$ ppm (5). Die Protonen der CH_2 -Gruppen 7 und 8 treten bei $\delta = 2,54$ ppm (8) und $\delta = 2,60$ ppm (7) auf. Außerdem kann man im ^1H - ^1H -Korrelationsspektrum (COSYDF) eine sehr gute Korrelation der Absorptionen 1-8, 2-6 und 4-7 erkennen. Eine Korrelation der CH_2 -Einheiten 3 und 5 ist dagegen nur untereinander möglich (siehe Strukturelemente). Die Signalzuordnung im ^1H -NMR-Spektrum wird durch die Analyse des ^1H - ^{15}N -Korrelationsspektrum (^1H - ^{15}N -HMBC) eindeutig bestätigt. Mit Hilfe der ^1H - ^{13}C -NMR-Korrelationsspektroskopie und nach Arbeiten von Lukovkin¹⁷² und St. Pierre *et al.*¹⁷³ kann problemlos die Signalzuordnung im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 5.3) erfolgen.

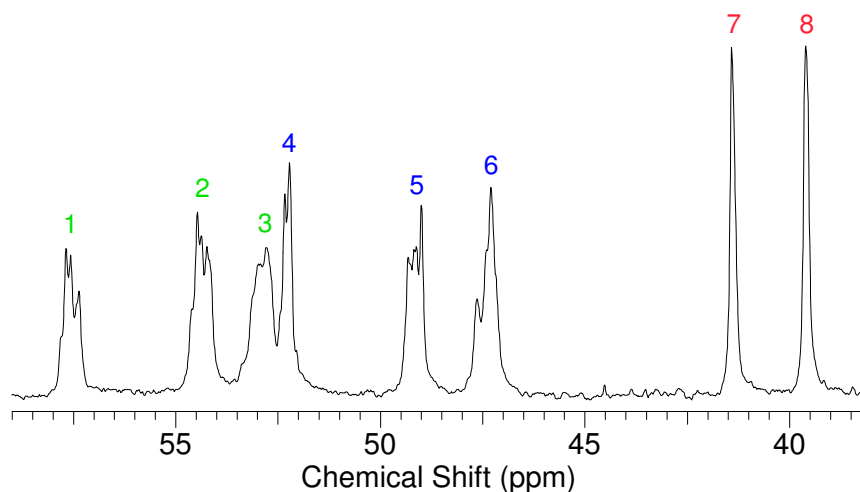


Abbildung 5.3: Quantitatives ^{13}C -NMR-Spektrum (inverse gated decoupling) vom niedermolekularen PEI (CDCl_3 , 25 °C). Die Peaknummerierungen entsprechen den Methylengruppen der Strukturelemente in Abbildung 5.2

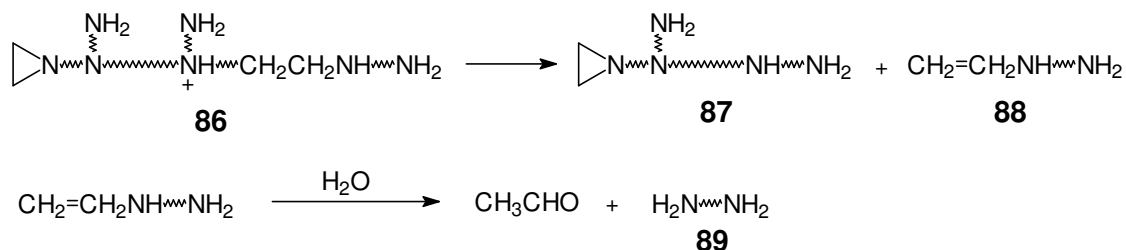
Hierbei absorbieren die Kohlenstoffatome 7 und 8 bei $\delta = 39,41$ ppm (8) bzw. $\delta = 41,21$ ppm (7). Die Kohlenstoffatome 4 bis 6 treten bei $\delta = 47,09$ ppm (6), $\delta = 48,90$ ppm (5) und $\delta = 52,02$ ppm (4) auf und die an tertiäre Amino-Einheiten gebundene CH_2 -Gruppen beobachtet man bei $\delta = 52,59$ ppm (3), $\delta = 54,26$ ppm (2) und $\delta = 57,48$ ppm (1). Das ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Spektrum ist für **85** nahezu identisch bei einer maximalen Differenz der chemischen Verschiebungen von $\Delta\delta \approx 1$ ppm. Die obigen Daten erlauben die Aussage, dass die Stickstoffatome auf die α -ständigen Kohlenstoffkerne einen entschirmenden Effekt ausüben, und zwar in folgender Reihenfolge: $N_{\text{tert}} > N_{\text{sek}} > N_{\text{prim}}^{172}$. Andererseits üben die Stickstoffatome, die sich in β -Position der Kohlenstoffatome befinden, den umgekehrten Effekt aus, d. h.: $N_{\text{tert}} < N_{\text{sek}} < N_{\text{prim}}^{172}$.

Das Verhältnis von primären (1°) zu sekundären (2°) zu tertiären (3°) Aminogruppen im Polyethylenimin ergibt sich aus den Intensitäten (I) der verschiedenen CH_2 -Einheiten im integrierbaren ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 5.3) mit Hilfe folgender Gleichung:

$$1^\circ : 2^\circ : 3^\circ = \frac{(I_7 + I_8)}{1} : \frac{(I_4 + I_5 + I_6)}{2} : \frac{(I_1 + I_2 + I_3)}{3} \quad (5.1)$$

Für das niedermolekulare PEI erhält man hieraus ein Verhältnis der drei Aminogruppen $1^\circ : 2^\circ : 3^\circ = 2,80 : 2,23 : 1,37 = 44 \% : 35 \% : 21 \%$ (Abbildung 5.3). Bei Anwendung der Gleichung (5.1) auf das integrierbare ^{13}C -NMR-Spektrum des höhermolekularen Polyethylenimins ergibt sich ein Verhältnis von $1^\circ : 2^\circ : 3^\circ = 2,10 : 2,50 : 1,27 = 35 \% : 43 \% : 22 \%$. Somit tritt bei beiden Polyethyleniminen eine Abweichung vom in der Literatur oft angenommenen Verhältnis von primären zu sekundären zu tertiären Stickstoffatomen von 1:2:1 auf^{164,165}. Diese kann durch Nebenreaktionen bzw. Abbaureaktionen im PEI erklärt

werden. So führt z. B. die Eliminierung des protonierten Amins **86** zu dem Fragment **87** und dem Enaminprodukt **88**. Dieses wird in der anschließenden Hydrolysereaktion zu Acetaldehyd und einem Diaminprodukt **89** umgesetzt (Schema 5.3)¹⁷³. Das heißt, dass im Laufe dieser Reaktionssequenz eine tertiäre Aminogruppe von **86** in eine sekundäre und eine sekundäre Aminogruppe von **86** in eine primäre umgewandelt wird.



Schema 5.3

Vergleicht man die Anteile der drei Aminogruppen in den beiden Polyethyleniminen, so kann festgestellt werden, dass das niedermolekulare PEI eine größere Anzahl primärer Amino-Endgruppen (ca. 44 %) besitzt. Dies erscheint aufgrund der kürzeren Kettenlängen und dem sich daraus ergebenden, höheren Anteil an Kettenenden sinnvoll. Das höhermolekulare PEI **85** besitzt hingegen 8 % mehr sekundäre Stickstoffatome, was dadurch erklärt werden kann, dass mit zunehmender Länge der Polymerkette der prozentuale Anteil an primären Amino-Endgruppen im Vergleich zu den sekundären Einheiten stetig abnimmt. Der Anteil tertiärer Amino-Einheiten ist hingegen bei beiden Polyethyleniminen mit 21 % für **84** und 22 % für **85** praktisch identisch. Dieser liegt darüber hinaus in der Größenordnung der literaturbekannten Daten^{165,167} und beweist, dass er nahezu unabhängig von der Kettenlänge ist. Die Ergebnisse passen nahtlos in Untersuchungen von St. Pierre und Geckle¹⁷³, die für ein verzweigtes PEI mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von $M_w \approx 8000$ g/mol ein Verhältnis der drei Aminogruppen $1^\circ:2^\circ:3^\circ = 38\%:36\%:28\%$ erhielten. Allerdings sollten die mit Hilfe der quantitativen ¹³C-NMR-Spektroskopie bestimmten Anteile auch nicht zu genau genommen werden. So könnte z. B. eine Verfälschung des Ergebnisses durch die Wahl von zu kurzen Relaxations-Delays zwischen den einzelnen Pulsen oder durch bei der Auswertung auftretende Fehlerquellen hervorgerufen werden.

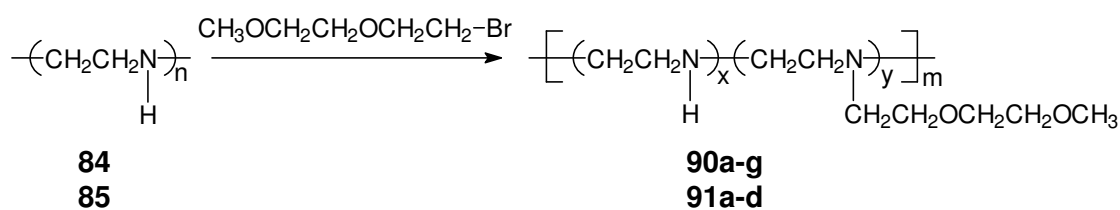
Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass eine umfassende Strukturaufklärung und NMR-Signalzuordnung für die Polyethylenimine **84** und **85** erfolgen konnte. Auch konnte das Verhältnis von primären, sekundären und tertiären Amino-Einheiten in der Polymerkette abgeschätzt werden.

5.3 Polymeranaloge Umsetzungen der Polyethylenimine

Die Polyethylenimine **84** und **85** sollten im Anschluss in polymeranalogen Reaktionen modifiziert werden. Ziel war es, Polyethylenimin-basierte Polyelektrolyte herzustellen, die neben einem nahezu identischen Substitutionsmuster an den Amino-/Ammoniumgruppen eine annähernd gleiche Ladungsdichte aufweisen wie die kettensteifen PPP-Polyelektrolyte. Die erste Aufgabe bestand somit darin, sämtliche Aminofunktionen der Polyethylenimine **84** und **85** durch Umsetzung mit 1-Brom-2-(methoxyethoxy)-ethan in tertiäre Aminogruppen zu überführen (Schema 5.4). Anschließend sollten die tertiären Aminofunktionen der Polyethylenimine **90** bzw. **91** mit 1-Brompropan mehr oder minder vollständig quaternisiert werden.

5.3.1 Ethoxylierung der Polyethylenimine

Das Ziel der Ethoxylierung der Polyethylenimine **84** bzw. **85** war, noch nichtionische Derivate herzustellen, welche ausschließlich tertiäre Aminogruppen aufweisen. Dabei war es von enormer Wichtigkeit, jegliche Quaternisierung auszuschließen, da ionische Gruppen bei den geplanten potentiometrischen und osmometrischen Messungen die Ergebnisse erheblich verfälschen würden. Die Ethoxylierungen wurden gemäß Schema 5.4 mit 1-Brom-2-(methoxyethoxy)-ethan durchgeführt.



Schema 5.4

Um den Verlauf der Reaktion zu verfolgen, wurden die Polyethylenimine sowie 1,16 Äquivalente Na_2CO_3 mit Chloroform versetzt und dann verschiedene Mengen an 1-Brom-2-(methoxyethoxy)-ethan unter starkem Rühren zugegeben. Die Zugabe des Na_2CO_3 stellte sich als äußerst wichtig heraus, da ansonsten ein Teil der Aminofunktionalitäten während der Reaktion protoniert würde und für eine Ethoxylierung nicht mehr zugänglich wäre. Nach Erhitzen für 4 Tage in einer Inertgas-Atmosphäre unter Rückfluss wurde die Reaktionsmischung zur Entfernung der Salze mehrmals filtriert und nach Entfernung des Lösungsmittels die ethoxylierten Polyethylenimine **90a-f** und **91a-c** in 75 bis 91%iger Ausbeute erhalten. Für das niedermolekulare PEI **84** variierten hierbei die Ethoxylierungsgrade der synthetisierten Produkte (**90a-f**) von $y \approx 0,27$ bis 0,99. Für das höhermolekulare PEI **85** wurden für die Produkte Ethoxylierungsgrade zwischen $y \approx 0,52$ und 0,86 (**91a-c**) erhalten. Durch dieses „Screening“ war es möglich, den Ethoxylierungs-

grad y durch die Menge an zugegebenem 1-Brom-2-(methoxyethoxy)-ethan gezielt einzustellen.

Deshalb sollten im Anschluss an diese Vorversuche, für nachfolgende potentiometrische sowie osmometrische Untersuchungen in Lösung, die beiden Polyethylenimine **90g** und **91d** mit hohem Ethoxylierungsgrad y in großen Mengen hergestellt werden, ohne dass eine Quaternisierung erfolgt. Dazu wurden jeweils 3 g von **84** bzw. **85** in Chloroform gelöst und unter Anwesenheit von Na_2CO_3 jeweils 7,2 mL 1-Brom-2-(methoxyethoxy)-ethan zuge tropft und die Reaktionsmischung für 4 Tage unter Rückfluss erhitzt. Um Verunreinigungen zu entfernen, wurde **91d** in Wasser gelöst und mittels Ultrafiltration in einer Serum-Replacement-Zelle mit bidestilliertem Wasser gereinigt. Nach Beendigung der Ultrafiltration wurde ein geringer Anteil der gereinigten wässrigen Lösung von **91d** zur Konzentrationsbestimmung, NMR- und Elementaranalyse gefriergetrocknet. Der Ethoxylierungsgrad für **90g** betrug $y = 0,89$, der für **91d** $y = 0,85$.

In Abbildung 5.4 ist exemplarisch das ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum vom PEI **91d** inklusive der zur Signalzuordnung gewählten Nummerierung der Wasserstoff- bzw. Kohlenstoffatome wiedergegeben. Zur Signalzuordnung wurde zusätzlich noch die 2D-NMR-Spektroskopie (COSYDF, HSQC und HMBC) zu Hilfe genommen.

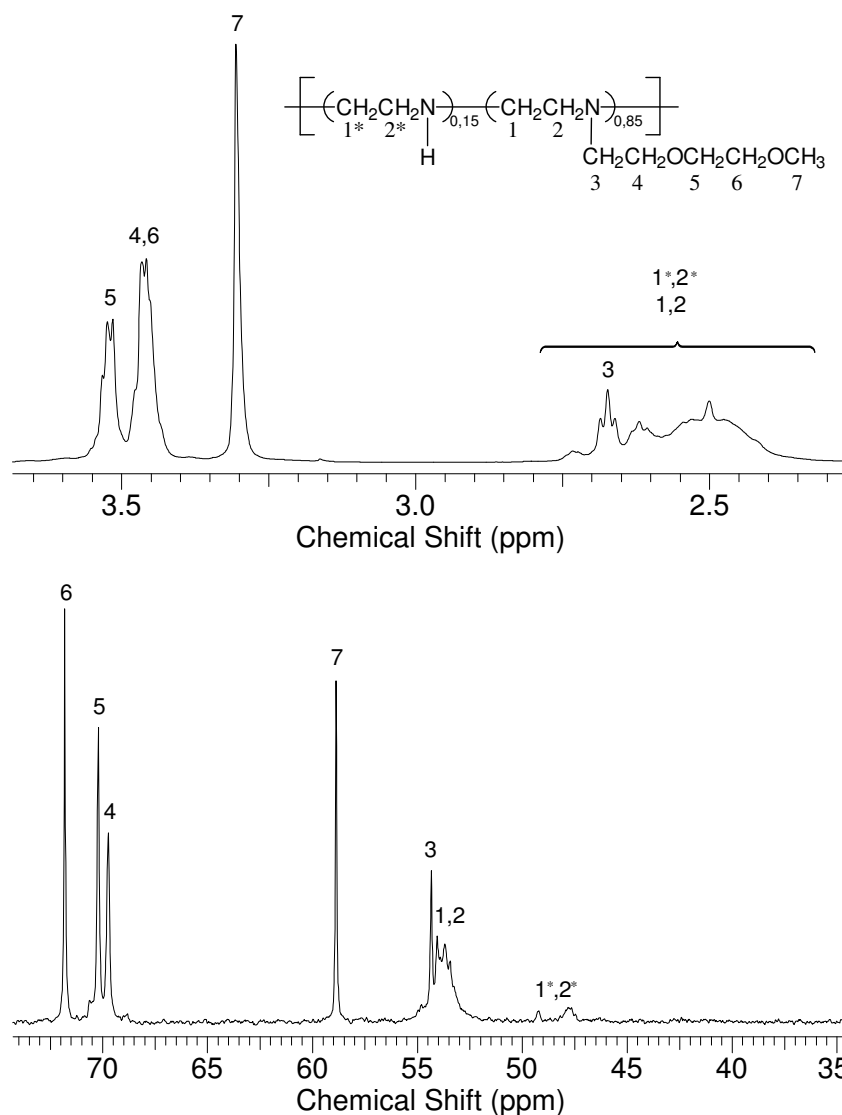


Abbildung 5.4: ^1H -NMR- (oben) und ^{13}C -NMR-Spektrum (unten) von **91d** mit einem Ethoxylierungsgrad $y \approx 0,85$ (CDCl_3 , 25°C)

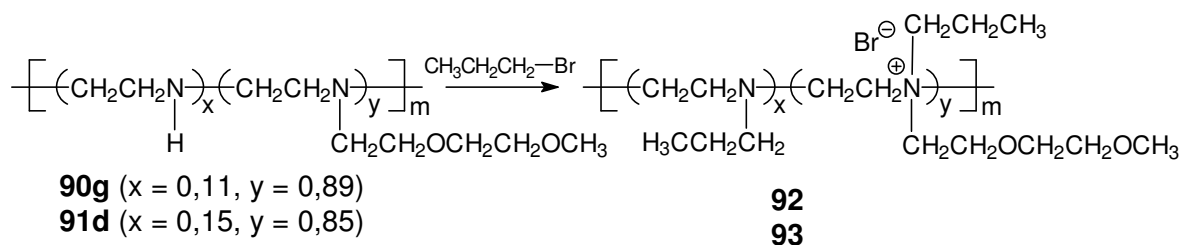
Im Protonenspektrum absorbieren die Protonen H^1 und H^2 im Bereich von $\delta = 2,38$ ppm bis $\delta = 2,76$ ppm, die Methylen-Protonen H^3 bei $\delta = 2,67$ ppm. Die Absorption der Methoxy-Endgruppe H^7 beobachtet man bei $\delta = 3,31$ ppm, die der Oxymethylen-Protonen der Seitenkette treten bei $\delta = 3,46$ ppm, $\delta = 3,48$ ppm (H^4 , H^6) und $\delta = 3,52$ ppm (H^5) auf. Aus dem integralen Verhältnis der Absorptionen H^1 , H^2 und H^3 zur Absorption der Methoxy-Endgruppe H^7 lässt sich aus dem ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 5.4) ein Ethoxylierungsgrad y von ca. 0,85 für **91d** bestimmen. Das heißt, dass 85 % der Stickstoffatome tertiär sind. Die restlichen 15 % können sekundären Aminogruppen zugeordnet werden (H^{1*} , H^{2*}). Im ^{13}C -NMR-Spektrum absorbieren die Kohlenstoffatome C^1 und C^2 zwischen $\delta = 53,45$ ppm und $\delta = 54,07$ ppm. Im Bereich von $\delta = 47,83$ ppm bis $\delta = 49,21$ ppm beobachtet man zwei schwache Absorptionen, die auf CH_2 -Kohlenstoffatome der Hauptkette hindeuten, welche an sekundäre Stickstoffatome gebunden sind (C^{1*} , C^{2*}). Die zur Aminofunktionalität α -ständigen Kohlenstoffatome C^3 treten bei

$\delta = 54,34$ ppm auf. Außerdem erscheinen die Signale der Methoxy-Kohlenstoffatome C^7 bei $\delta = 58,88$ ppm und die der Oxymethylen-C-Atome bei $\delta = 69,73$ (C^4), $\delta = 70,21$ ppm (C^5) und $\delta = 71,82$ ppm (C^6).

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass es möglich ist, den Ethoxylierungsgrad y der PEI's gezielt einzustellen, ohne dass eine Quaternisierung erfolgt.

5.3.2 Quaternisierung der diethoxymethyl-substituierten Polyethylenimine

Die nächste Aufgabe sollte sein, die überwiegend tertiären Aminogruppen der ethoxylierten Polyethylenimine **90g** und **91d** mit Propylbromid gemäß Schema 5.5 möglichst quantitativ zu quaternisieren.



Schema 5.5

Zur Syntheseoptimierung wurden zunächst Vorversuche unternommen. Ziel sollte es sein, die quantitative Quaternisierung der Aminogruppen bei möglichst kurzer Reaktionszeit zu erreichen. Dazu wurde **90g** in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst, mit einem großen Überschuss an Propylbromid versetzt und 7 Tage unter Rückfluss erhitzt. In den Lösungsmitteln THF (15 %), Ethanol (20 %) sowie Dichlormethan (14 %) wurden hierbei nicht mehr als 20 % aller im Polymer vorhandenen Aminogruppen quaternisiert. Verwendete man hingegen reines Propylbromid betrug der Quaternisierungsgrad ungefähr $\alpha^* = 0,6$. Die geringen Quaternisierungsgrade wurden darauf zurückgeführt, dass in Lösung ein Teil der Stickstoffatome des Polyethylenimins sehr schnell protoniert wird^{156,174} und diese dadurch für eine Quaternisierung nicht mehr zur Verfügung stehen^{156,175,176}. Deshalb ist die Zugabe von Base, zur Deprotonierung aller Aminogruppen und daraus folgend zum Erreichen eines hohen Quaternisierungsgrades α^* , unumgänglich. Auf Grund dessen, dass mit reinem Propylbromid der höchste Quaternisierungsgrad α^* erreicht wurde, kann davon ausgegangen werden, dass in diesem Medium die Quaternisierung am schnellsten erfolgt. Deshalb wurde die Reaktion im Folgenden immer in Anwesenheit einer Base unter Verwendung von reinem Propylbromid durchgeführt. Dazu wurden **90g** bzw. **91d** unter Zugabe von 2 Äquivalenten Natriumcarbonat mit einem bezogen auf die Aminogruppen sechzigfachen Überschuss an Propylbromid versetzt. Die erhaltenen Suspensionen wurden 10 Tage unter Rückfluss erhitzt, wobei nach 4 Tagen die Polyelektrolyte sukzessive aus der Lösung auszufallen begannen. Nach Entfernung des überschüssigen Propylbromids

wurden die Produkte in Chloroform aufgenommen und das Salz durch Filtration abgetrennt. Nach Trocknung konnte Polyelektrolyt **92** in einer Ausbeute von 79 % als braunes, viskoses Öl und Polyelektrolyt **93** in 84 %-iger Ausbeute als hellbrauner, kristalliner Feststoff erhalten werden. Dieser ist jedoch stark hygroskopisch, so dass nach wenigen Tagen Stehen an der Luft ebenfalls ein hochviskoses Öl vorlag. Die Polyelektrolyte weisen eine ausgezeichnete Löslichkeit in polaren organischen Solventien sowie in Wasser auf und wurden mittels NMR-Spektroskopie analysiert. Abbildung 5.5 zeigt die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **93**.

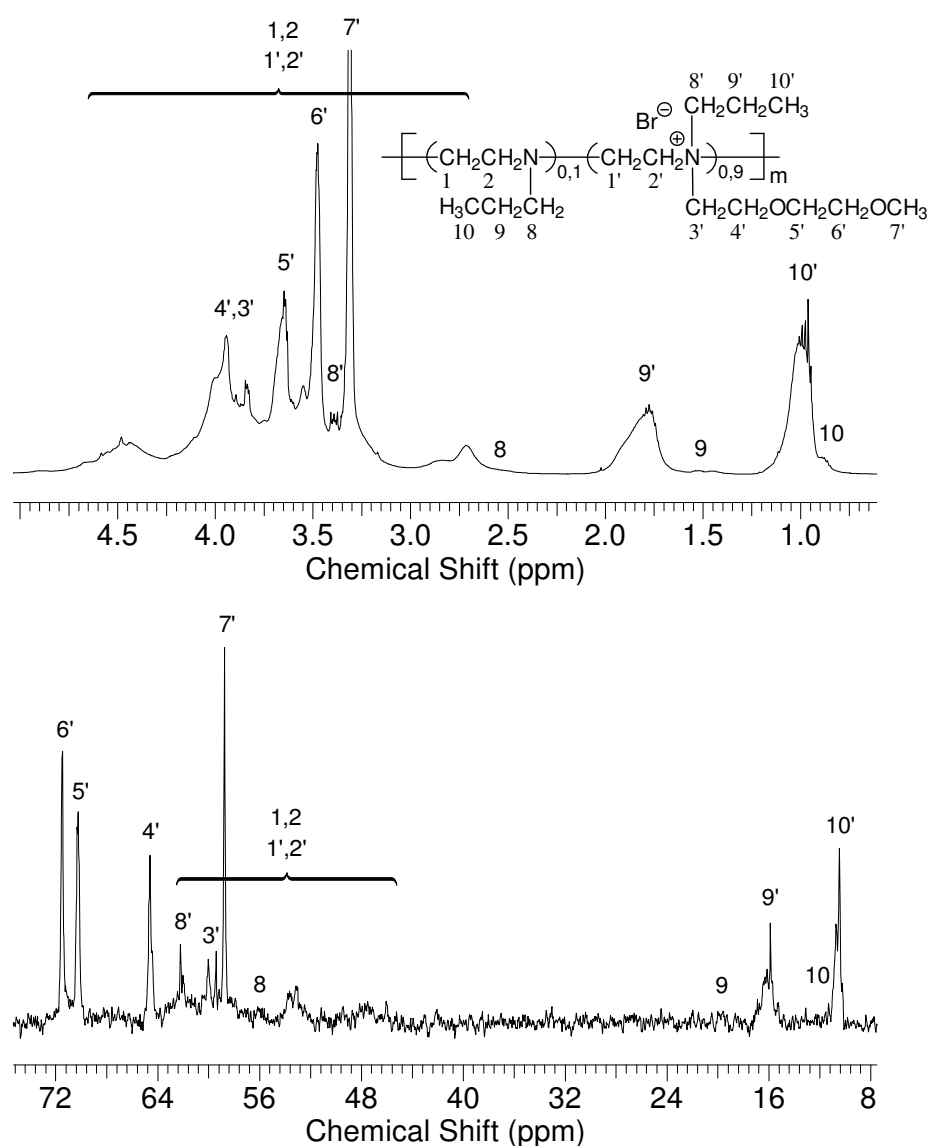


Abbildung 5.5: ^1H -NMR- (oben) und ^{13}C -NMR-Spektrum (unten) von **93** mit einem Quaternisierungsgrad $\alpha^* \approx 0,9$ (CDCl_3 , 25°C)

Bei der Spektreninterpretation muss jedoch berücksichtigt werden, dass die oben gezeigte Strukturformel nur eine Vereinfachung ist. Neben den Strukturelementen x bzw. y (Abbildung 5.6) können noch weitere Strukturelemente (v und w in Abbildung 5.6) in **93** vorhanden sein, die sich aber aufgrund ihres geringen Anteils nicht quantifizieren ließen.

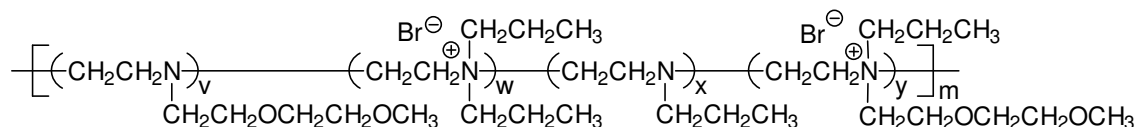


Abbildung 5.6: Strukturelemente in **93**

Im Protonenspektrum von **93** erscheinen die Propyl-Protonen $\text{H}^{10'}$ und $\text{H}^{9'}$ im Bereich von $\delta = 0,94\text{--}1,15$ ppm bzw. $\delta = 1,72\text{--}1,98$ ppm. Bei höherem Feld treten zwei intensitätschwächere Signale in der Region von $\delta = 0,82\text{--}0,93$ ppm und $\delta = 1,46\text{--}1,54$ ppm auf, die von Methyl- bzw. Metylen-Protonen H^{10} und H^9 einer Propylgruppe an einer tertiären Aminofunktion stammen. Außerdem absorbieren die Protonen $\text{H}^{8'}$ bzw. H^8 im Bereich von $\delta = 3,40$ ppm bzw. $\delta = 2,58$ ppm. Die Protonen der Methoxy-Endgruppe $\text{H}^{7'}$ erscheinen bei $\delta = 3,31$ ppm, die der Oxymethylen-Protonen $\text{H}^{6'}$ und $\text{H}^{5'}$ bei $\delta = 3,47$ ppm bzw. $\delta = 3,65$ ppm. Die zur Aminogruppe α - und β -ständigen Methylen-Protonen erfahren im Vergleich zum Edukt (Abbildung 5.4) einen durch die Entschirmung der Kerne hervorgerufenen Tieffeld-Shift, wobei dieser bei $\text{H}^{3'}$ ausgeprägter ist als bei $\text{H}^{4'}$. Diese Absorptionen treten im Bereich zwischen $\delta = 3,84$ ppm und $\delta = 4,08$ ppm auf. Die Protonen H^1 und H^2 , die an tertiäre Aminogruppen bzw. $\text{H}^{1'}$ und $\text{H}^{2'}$, welche an Ammoniumgruppen gebunden sind, absorbieren zwischen $\delta = 2,58$ ppm und $\delta = 4,71$ ppm. Im ^{13}C -NMR-Spektrum absorbieren die Kohlenstoffatome $\text{C}^{10'}$ bzw. $\text{C}^{9'}$ im Bereich von $\delta = 10,47\text{--}10,73$ ppm und $\delta = 15,90\text{--}16,76$ ppm. Die Absorptionen von C^8 bis C^{10} treten bei $\delta = 11,34$ ppm (C^{10}), $\delta = 19,59$ ppm (C^9) und $\delta = 56,06$ ppm (C^8) auf. Die Kohlenstoffatome der Methoxy-Endgruppen $\text{C}^{7'}$ beobachtet man bei $\delta = 60,49$ ppm, die der Ammoniummethylengruppe $\text{C}^{8'}$ bei $\delta = 62,19$ ppm. Für $\text{C}^{3'}$ registriert man einen Tieffeld-Shift: Diese Kohlenstoffatome absorbieren nun bei $\delta = 60,09$ ppm. Die Kohlenstoffatome $\text{C}^{4'}$ erfahren hingegen eine Verschiebung in Richtung Hochfeld und treten bei $\delta = 64,68$ ppm auf. Des Weiteren beobachtet man die Absorptionen $\text{C}^{5'}$ und $\text{C}^{6'}$ bei $\delta = 70,39$ ppm bzw. $\delta = 71,56$ ppm. Die Signale C^1 , C^2 bzw. $\text{C}^{1'}$, $\text{C}^{2'}$ erscheinen im Bereich von $\delta = 45,91$ ppm bis $\delta = 62,47$ ppm.

Um die Ladungsdichte der Polyethylenimin-Polyelektrolyte gezielt einstellen zu können, wurde im Folgenden der zeitliche Verlauf der Quaternisierung untersucht. Hierzu wurde das ethoxylierte Polyethylenimin **90g** in wenig Dichlormethan gelöst und das Wasser durch azeotrope Destillation im Hochvakuum entfernt. Im Anschluss wurden zwei Äquivalente Na_2CO_3 zugefügt und mit einem sechzigfachen Überschuss an Propylbromid 11 Tage unter Rückfluss erhitzt. Nach ca. 4 Tagen begann der Polyelektrolyt **92** sukzessive

aus der Reaktionslösung auszufallen. In regelmäßigen Abständen wurden Proben entnommen, die mittels der ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht wurden. Durch Vergleich der Integrale des Signals der OCH_3 -Protonen der Oligoethylenoxid-Seitenkette und der Propyl-Signale konnte der jeweilige Quaternisierungsgrad α^* bestimmt werden. Nach Reaktionsende wurde die entstandene Suspension filtriert und der Feststoff (\square) sowie das noch in Lösung verbliebene Produkt (\blacksquare) ebenfalls NMR-spektroskopisch untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.7 dargestellt.

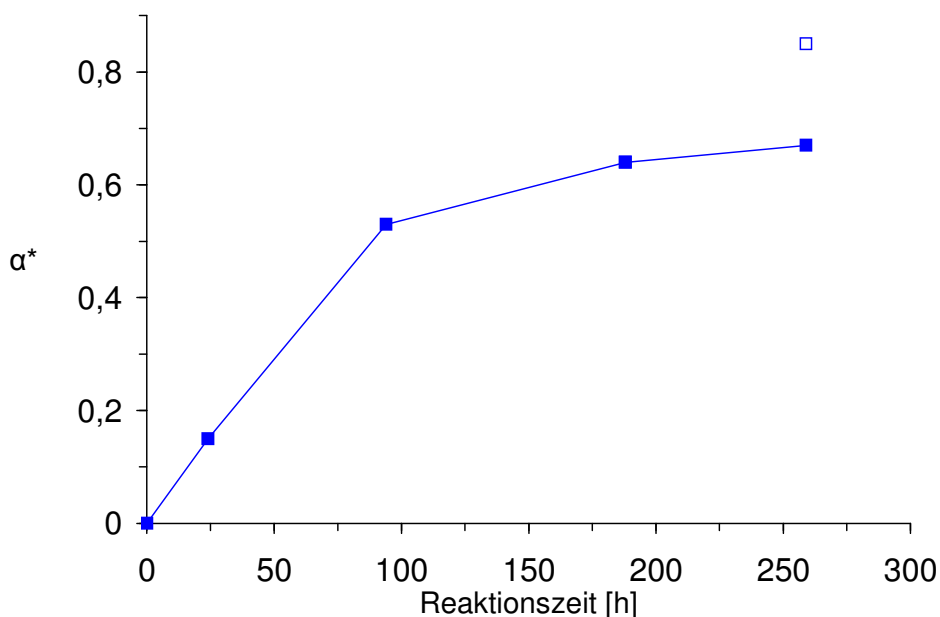


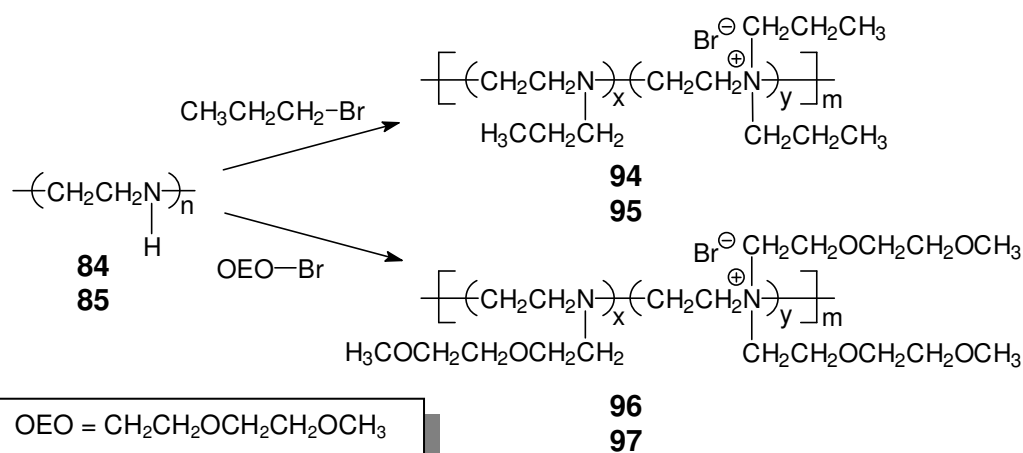
Abbildung 5.7: Quaternisierungsgrad α^* als Funktion der Reaktionszeit für die Umsetzung von **90g** in reinem Propylbromid (82 °C) in Lösung (\blacksquare) und Quaternisierungsgrad α^* des aus der Reaktionslösung ausgefallenen Anteils des Polyelektrolyten nach Reaktionsende (\square)

Es wird ersichtlich, dass α^* nach einem schnellen Anstieg im weiteren Verlauf der Reaktion nur noch langsam steigt. Nach 94 h sind bereits 53 % der Aminofunktionalitäten quaternisiert. Am Reaktionsende nach 259 h erkennt man zwei unterschiedliche Quaternisierungsgrade α^* . Hierbei entspricht der niedrigere Wert (\blacksquare) dem des in Lösung verbliebenen Polyelektrolyten mit einem Quaternisierungsgrad α^* von 0,64. Der höhere Wert (\square) steht für den aus der Lösung ausgefallenen Polyelektrolyten, welcher einen Quaternisierungsgrad von $\alpha^* = 0,85$ aufweist. Dieser ist damit um knapp 20 % höher. Dies kann dadurch erklärt werden, dass erst nach Erreichen eines bestimmten Quaternisierungsgrades α^* das Produkt ausfällt. Es findet jedoch kein quantitativer Ausfall statt. Ein kleiner Anteil des Polyelektrolyten **92** mit niedrigerem Quaternisierungsgrad α^* bleibt in Lösung. Das Absinken der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem α^* kann neben dem Ausfall des Polyelektrolyten aus dem Reaktionsgemisch auch auf die Erniedrigung der Nukleophilie der Stickstoffatome mit steigendem Quaternisierungsgrad α^* und damit steigender Anzahl positiver Ladungen auf der Polymerkette zurückgeführt werden.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass es möglich war, die Oligoethylenoxid-substituierten Aminogruppen der Polyethylenimine zu quaternisieren. Die höchsten Quaternisierungsgrade im Bereich von $\alpha^* = 0,8$ wurden in reinem Propylbromid unter Zusatz einer Base erhalten. Eine Quaternisierung sämtlicher oligoethoxysubstituierter Aminofunktionalitäten scheint aufgrund der durch die verzweigte Molekülstruktur mit zunehmender Quaternisierung stark wachsenden Dichte der Ammoniumgruppen auf der Polyethyleniminkette nicht realisierbar.

5.3.3 Direkte Quaternisierung der Polyethylenimine

Um eine gegenüber dem ethoxylierten Polyelektrolyten **92** bzw. **93** einfachere Kettenarchitektur der Polyethylenimin-Polyelektrolyte zu generieren, wurde auch eine direkte Quaternisierung der Polyamine **84** bzw. **85** durchgeführt. Hierfür wurden die Polyethylenimine **84** bzw. **85** gemäß Schema 5.6 – d. h. ohne vorangegangene separate Alkylierung mit 1-Brom-2-(methoxyethoxy)-ethan zu tertiären Aminen – mit Propylbromid quaternisiert. In anderen Experimenten wurde 1-Brom-2-(methoxyethoxy)-ethan als Quaternisierungsreagenz verwendet.



Schema 5.6

Wieder galt es, zunächst den zeitlichen Verlauf der beiden simultanen Alkylierungs- und Quaternisierungsreaktionen (Schema 5.6) zu untersuchen. Das niedermolekulare Polyethylenimin **84** wurde in Chloroform gelöst und 3,5 Äquivalenten Natriumcarbonat zugegeben. Im Anschluss wurde die Suspension mit einem großen Überschuss an Propylbromid bzw. 1-Brom-2-(methoxyethoxy)-ethan versetzt. Danach schloss sich ein 27-tägiges Erhitzen unter Rückfluss an. Den Reaktionslösungen wurden in regelmäßigen Abständen Proben gleichen Volumens entnommen, das Lösungsmittel sowie verbleibendes Halogenid im Hochvakuum entfernt und anschließend mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektros-

kopie der bis dahin erreichte Quaternisierungsgrad α^* bestimmt. Nach Beendigung der Reaktion wurden die Salze (Na_2CO_3 , NaBr) durch Filtration entfernt und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Die Ausbeute an Polyelektrolyt **94** betrug 87 %, die an **96** 81 %. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.8 dargestellt.

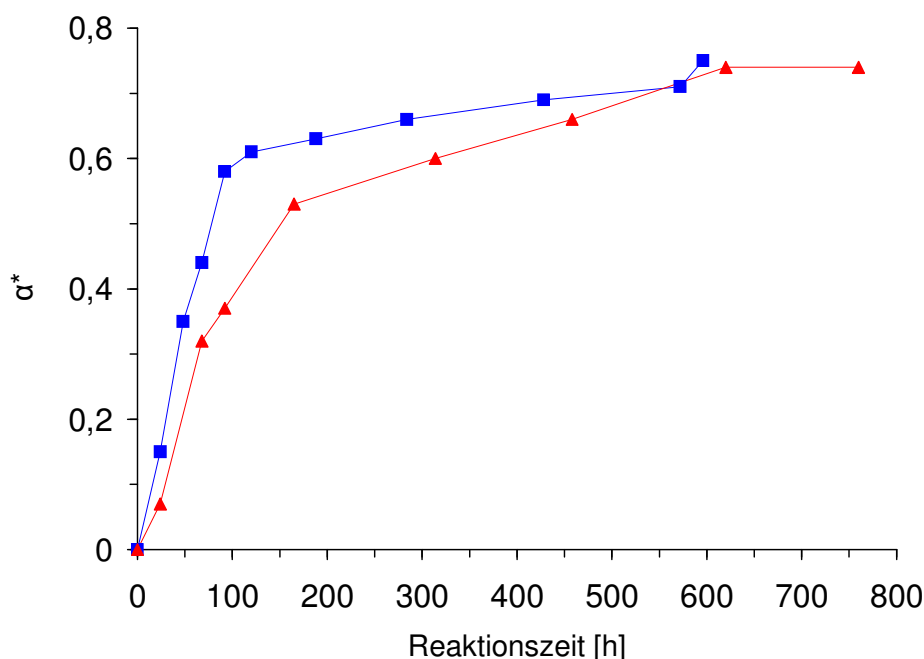


Abbildung 5.8: Quaternisierungsgrad α^* als Funktion der Reaktionszeit für die Umsetzung von **84** mit Propylbromid (■) bzw. 1-Brom-2-(methoxyethoxy)-ethan (▲) in Chloroform (61 °C)

Aus beiden Reaktionsverläufen wird ersichtlich, dass der Quaternisierungsgrad α^* nach einem schnellen Anstieg innerhalb der ersten ca. 120 h nur noch langsam weitersteigt. Hierbei fällt auf, dass die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit eintritt, nachdem etwa die Hälfte der Aminofunktionen von **84** quaternisiert vorliegen. Der Grund hierfür scheint eine Erniedrigung der Nukleophilie der verbleibenden tertiären Stickstoffatome mit zunehmender Dichte der Ammoniumhalogenidgruppen auf der Polymerkette zu sein. Der maximal erreichbare Quaternisierungsgrad beträgt bei Verwendung von Propylbromid (■) $\alpha^* \approx 0,75$ (596 h), beim 1-Brom-2-(methoxyethoxy)-ethan (▲) ist dieser mit $\alpha^* \approx 0,74$ (620 h bzw. 760 h) nur unwesentlich kleiner. Vergleicht man die Ergebnisse mit den Untersuchungen am kettensteifen Precursor-Polymeren **66b(β)** (Kapitel 4.4.2), so fällt auf, dass die Kurvenverläufe fast identisch sind. Auch beim PPP (Abbildung 4.23) beobachtet man mit steigendem α^* eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit, wobei diese aber wesentlich weniger ausgeprägt ist als beim Polyethylenimin. Außerdem fällt auf, dass beim kettensteifen Polyelektrolyten ($\alpha^* \approx 0,9$) ein höhere Quaternisierung erreicht wird als beim flexiblen Polyethylenimin ($\alpha^* \approx 0,75$). Diese Beobachtungen können dadurch erklärt werden, dass das flexible und verzweigte PEI aufgrund seiner kompakteren Molekülstruktur eine höhere Ladungsdichte aufweist als das gestreckte PPP.

Nach den Vorversuchen erfolgte die Synthese der Polyethylenimin-Polyelektrolyte **94** und **95** im größeren Maßstab. Um einen gegenüber den Vorversuchen höheren Quaternisierungsgrad α^* zu erreichen, sollte die Reaktion in reinem Propylbromid durchgeführt werden. Da aber beide Edukte in Propylbromid unlöslich waren, sollte zunächst ein alkyliertes Zwischenprodukt im Lösungsmittel Chloroform hergestellt werden. Danach sollte das Chloroform durch reines 1-Brompropan ersetzt werden. Hierzu wurden die Polyethylenimine **84** bzw. **85** zunächst unter Zusatz von Natriumcarbonat in Chloroform gelöst und – in Bezug auf die Aminogruppen - ein Äquivalent Propylbromid zugetropft. Nach 4-tägigem Erhitzen unter Rückfluss und Filtration der Suspension wurde das alkylierte Zwischenprodukt in 90 %iger Ausbeute erhalten. Nach Zugabe eines großen Überschusses an Propylbromid wurde das Zwischenprodukt für 7 Tage unter Rückfluss erhitzt, wobei nach 4 Tagen die Produkte **94** bzw. **95** sukzessive aus der Reaktionslösung ausfielen. Nach Entfernung des überschüssigen Propylbromids, Aufnahme des Rückstands in Chloroform und Abtrennung der Salze durch Filtration konnten die PEI-Polyelektrolyte **94** und **95** in 75 %iger bzw. 85 %iger Ausbeute erhalten werden. **95** wurde daraufhin in Wasser gelöst und durch eine Ultrafiltration in einer Serum-Replacement-Zelle mit bidestilliertem Wasser gereinigt (siehe Kapitel 9.1). Nach Beendigung der Ultrafiltration wurde ein geringer Teil der wässrigen Lösung von **95** zur Konzentrationsbestimmung, NMR- und Elementaranalyse gefriergetrocknet. Die Polyelektrolyte **94** und **95** weisen neben Wasserlöslichkeit eine ausgezeichnete Löslichkeit in polaren organischen Solventien auf und wurden mittels NMR-Spektroskopie analysiert. In Abbildung 5.9 ist das ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von **95** inklusive der Signalzuordnung wiedergegeben.

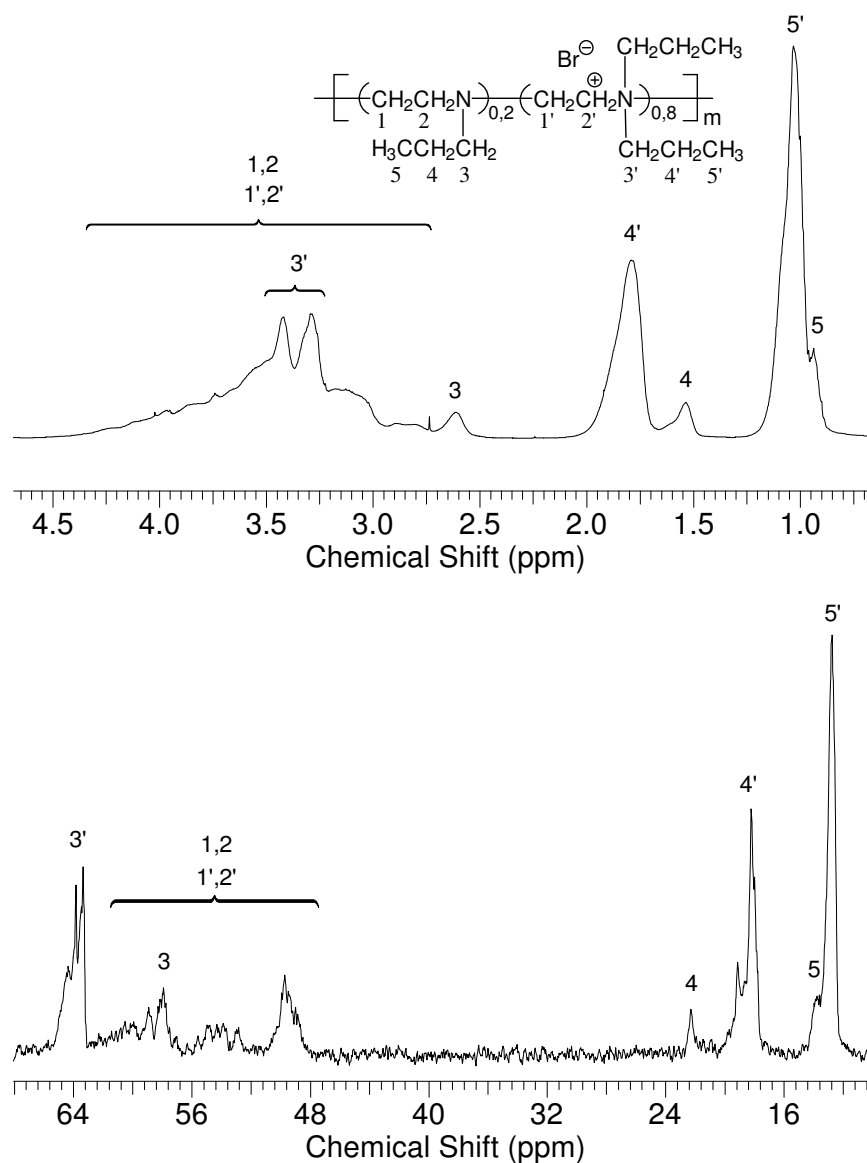


Abbildung 5.9: ^1H -NMR- (oben) und ^{13}C -NMR-Spektrum (unten) von **95** mit einem Quaternisierungsgrad $\alpha^* \approx 0,8$ (D_2O , 25°C)

Im Protonenspektrum absorbieren die Methyl-Protonen der Propylgruppe $\text{H}^{5'}$ bei $\delta = 1,03$ ppm, die zur Ammoniumgruppe β -ständigen Methylen-Protonen $\text{H}^{4'}$ bei $\delta = 1,79$ ppm und die Ammoniummethylen-Protonen $\text{H}^{3'}$ im Bereich von $\delta = 3,21$ ppm bis $\delta = 3,54$ ppm. Die verbreiterten Signale im ^1H -MNR-Spektrum von **95** ergeben sich aus den unterschiedlichen chemischen Verschiebungen δ für z. B. die Protonen $\text{H}^{3'}$, je nachdem, ob die Quaternisierung an einer primären, sekundären oder tertiären Aminogruppe stattgefunden hat¹⁷⁷. Die Signalbreite ist des Weiteren umso größer, je näher die Methylen- bzw. Methyl-Protonen am Stickstoffatom gebunden sind. So kann man im ^1H -NMR-Spektrum deutlich beobachten, dass die Breite der Signale in der Reihenfolge $\text{H}^{5'} < \text{H}^{4'} < \text{H}^{3'}$ zunimmt. Außerdem kann man drei weitere Absorptionen H^3 , H^4 und H^5 bei $\delta = 0,93$ ppm (H^5), $\delta = 1,53$ ppm (H^4) und $\delta = 2,61$ ppm (H^3) erkennen, die Struktur-

elementen im Polyethylenimin **95** zugeordnet werden können, die zwar alkyliert sind, aber keine Quaternisierung aufweisen. Durch Vergleich der Signalintensitäten der β -ständigen Methylen-Protonen $H^{4'}$ und H^4 erhält man einen Quaternisierungsgrad von $\alpha^* \approx 0,8$. Das heißt, dass an 80 % der Aminofunktionalitäten eine Quaternisierung stattgefunden hat und lediglich 20 % keine positive Ladung aufweisen. Diese unvollständige Quaternisierung für eine Alkylierung am PEI steht im Einklang mit literaturbekannten Ergebnissen¹⁷⁸. Für die unvollständige Umsetzung ist, wie bereits oben angedeutet, vermutlich die verzweigte Struktur des Polyethylenimins verantwortlich¹⁷⁴. Die Protonen der Methyleinheiten $H^{1'}$ und $H^{2'}$ erfahren im Verlauf der Quaternisierung im Vergleich zum Edukt einen Tieffeld-Shift und absorbieren jetzt im Bereich von $\delta = 2,73$ ppm bis $\delta = 4,42$ ppm. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheinen die Signale der Propyl-Kohlenstoffatome $C^{3'}$ - $C^{5'}$ bei $\delta = 12,79$ - $13,41$ ppm ($C^{5'}$), $\delta = 18,23$ - $19,14$ ppm ($C^{4'}$) und $\delta = 63,35$ - $64,37$ ppm ($C^{3'}$). Die Kohlenstoffatome C^3 - C^5 der Propylgruppe der alkylierten Struktureinheiten absorbieren bei $\delta = 13,78$ ppm (C^5), $\delta = 22,29$ ppm (C^4) und $\delta = 57,93$ ppm (C^3). Auch hier sieht man aufgrund der Anwesenheit von primären, sekundären und tertiären Aminogruppen eine starke Verbreiterung der Signale, die von C^5 nach C^3 zunimmt. Betrachtet man sich des Weiteren die verbreiterte Absorption der α -ständigen Methylen-Kohlenstoffatome $C^{3'}$ im Bereich von $\delta = 63,35$ ppm bis $\delta = 64,37$ ppm, so absorbieren die $C^{3'}$ -Atome, die durch Quaternisierung einer primären Aminogruppe entstehen bei niedrigstem ($\delta = 63,35$ ppm), die durch Quaternisierung einer tertiären Aminofunktion entstehen bei höchstem Feld ($\delta = 64,37$ ppm)¹⁷⁸. Außerdem erfahren die Kohlenstoffatome $C^{4'}$ und $C^{5'}$ gegenüber C^4 und C^5 einen schwachen Hochfeld-Shift, wohingegen $C^{3'}$ gegenüber C^3 bei tieferem Feld absorbiert. Im Bereich von $\delta = 48,85$ ppm bis $\delta = 50,31$ ppm bzw. $\delta = 55,84$ ppm bis $\delta = 60,56$ ppm absorbieren dann die Methylen-Kohlenstoffatome C^1 , C^2 bzw. $C^{1'}$, $C^{2'}$ der Hauptkette.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass eine Quaternisierung der beiden Polyethylenimine **84** bzw. **85** mit 1-Brompropan und 1-Brom-2-(methoxyethoxy)-ethan problemlos möglich ist. Die maximal erreichbaren Quaternisierungsgrade liegen bei $\alpha^* \approx 0,8$. Als Grund hierfür ist die mit wachsender Quaternisierung stark zunehmende Dichte an Ammoniumgruppen auf der Polymerkette durch die verzweigte Kettenarchitektur der PEI's zu sehen.

In den folgenden Kapiteln sollen die Lösungseigenschaften von wässrigen Polyelektrolytlösungen genauer untersucht werden, wobei Coulomb-Wechselwirkungen eine entscheidende Rolle spielen.

6 Theoretischer Teil

6.1 Gegenionenverteilung in Polyelektrolytlösungen

Im Folgenden sollen der Einfluss des elektrostatischen Feldes der Polyionen auf die räumliche Verteilung der Gegenionen und - im Falle von schwachen Polyelektrolyten - auf das Säure-Base-Gleichgewicht diskutiert werden. Des Weiteren werden die verschiedenen Untersuchungsmethoden, die zur Bestimmung der Gegenionencondensation in dieser Arbeit genutzt wurden, erläutert.

6.1.1 Poisson-Boltzmann-Gleichung und Debye-Hückel-Näherung

Zur quantitativen Beschreibung der interionischen Wechselwirkungen muss man das elektrostatische Potential und damit das elektrische Feld, welches ein geladenes Polyion umgibt, berechnen. Hieraus kann die räumliche Verteilung der Gegenionen um das Polyion bestimmt werden. Die Grundlage zur Beschreibung des Potentialverlaufs $\psi(r)$ in der Umgebung eines geladenen Teilchens ist die *Poisson*-Gleichung^{2,179,180}.

$$\nabla^2 \psi(r) = -\frac{\rho(r)}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (6.1)$$

∇	Nabla-Operator
$\psi(r)$	elektrostatisches Potential im Abstand r
$\rho(r)$	Ladungsdichteverteilung
ϵ_r	Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante im Vakuum

Aus der *Poisson*-Gleichung (6.1) wird ersichtlich, dass zur Berechnung des elektrostatischen Potentials $\psi(r)$ die Ladungsdichteverteilung $\rho(r)$ bekannt sein muss. Diese ergibt sich für eine Elektrolytlösung aus dem Produkt der Ionendichte $n_i(r)$ und der Ionenladung $z_i e$, wobei über alle vorhandenen Ionensorten i mit der Valenz z_i summiert werden muss².

$$\rho(r) = \sum_i z_i e n_i(r) \quad (6.2)$$

Aufgrund von anziehenden und abstoßenden elektrostatischen Kräften zwischen den verschiedenen Ionensorten kommt es in Lösung zur Ausbildung einer kugelsymmetrischen Nahordnung um ein Zentralion. Ein zur betrachteten Ladungsdichte $\rho(r)$ gehörendes Ion der Sorte i mit der Ladung $z_i e$ besitzt im Potential $\psi(r)$ die elektrostatische Energie $z_i e \psi(r)$. Dieser die Ionenwolke stabilisierenden Energie wirkt die thermische Energie $k_B T$ der Ionen

entgegen, so dass für die Ionendichte $n_i(r)$ die *Boltzmann*-Verteilung angesetzt werden kann. Hierbei beschreibt n_i^0 die Konzentration der Ionensorte i im feldfreien Zustand.

$$n_i(r) = n_i^0 \exp\left(-\frac{z_i e \psi(r)}{k_B T}\right) \quad (6.3)$$

Setzt man die Ladungsdichte $\rho(r)$ (Gleichung (6.2)) in die *Poisson*-Gleichung (6.1) ein, so erhält man unter Berücksichtigung der *Boltzmann*-Verteilung die *Poisson-Boltzmann*-Gleichung.

$$\nabla^2 \psi(r) = -\frac{e}{\epsilon_r \epsilon_0} \sum_i z_i n_i^0 \exp\left(-\frac{z_i e \psi(r)}{k_B T}\right) \quad (6.4)$$

$\psi(r)$	elektrostatisches Potential im Abstand r
$\rho(r)$	Ladungsdichteverteilung
ϵ_r	Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante im Vakuum
e	Elementarladung
z_i	Ladungszahl der Ionensorte i
k_B	<i>Boltzmann</i> -Konstante
T	absolute Temperatur

Die Vereinfachung der *Poisson-Boltzmann*-Gleichung, die eine Differentialgleichung zweiter Ordnung darstellt, kann durch Linearisierung des Exponentialausdrucks erfolgen. Diese vereinfachte Form wird als *Debye-Hückel*-Näherung¹⁸¹ bezeichnet. Sie wurde entwickelt, um die räumliche Verteilung von gelösten, niedermolekularen Elektrolyten zu bestimmen und daraus Rückschlüsse auf deren Aktivität als Funktion der Konzentration zu ziehen¹⁸². Sie beruht im Wesentlichen auf folgenden Annahmen: Die elektrischen Eigenschaften der Ionen werden mit Hilfe von Punktladungen beschrieben. Es werden ausschließlich elektrostatische Wechselwirkungen berücksichtigt und alle Elektrolyte liegen vollständig dissoziiert vor. Unter der Voraussetzung, dass die elektrostatische Energie zwischen den Ionen deutlich kleiner ist als die thermische Bewegungsenergie, d. h. $z_i e \psi \ll k_B T$, kann die Exponentialfunktion der *Poisson-Boltzmann*-Gleichung (6.4) in einer Potenzreihe entwickelt und die höheren Glieder vernachlässigt werden. Durch Lösung der linearisierten Form von Gleichung (6.4) erhält man für einwertige Ionen folgende Gleichung für das abgeschirmte Coulomb-Potential ψ im Abstand r um ein Ion der Ladung $z_i e$:

$$\psi(r) = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon_r \epsilon_0 r} \exp(-\kappa r) \quad (6.5)$$

Hierbei bezeichnet κ die Abschirmkonstante, die ein Maß für die Abschirmung der elektrostatischen Kräfte in Abhängigkeit von der Ionenstärke I der Lösung darstellt, wobei z_i die Ladungszahl und n_i^0 die Konzentration der gelösten Ionen i angibt. Der reziproke Wert der Abschirmkonstante κ wird als *Debye-Länge* λ_D bezeichnet.

$$\kappa = \frac{1}{\lambda_D} = \sqrt{\frac{2 \cdot N_A e^2 I}{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T}} \quad \text{mit } I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 n_i^0 \quad (6.6)$$

Mit Hilfe der Potentialfunktion (Gleichung (6.5)) lässt sich die räumliche Verteilung der Ionen in der Umgebung eines Zentralions für Lösungen niedermolekularer Elektrolyte näherungsweise berechnen.

Im Fall von Polyionen ist das Bild eines punkt- bzw. kugelförmig geladenen Teilchens nicht mehr anwendbar. Durch die Aneinanderreihung von Ladungen auf dem Makromolekül werden die Verhältnisse komplizierter. Dies hat zur Folge, dass die Korrelation der Gegenionen der gelöster, niedermolekularer Ionen (*Debye-Hückel-Theorie*) bei weitem übertrifft. Für eine gegebene Kettenkonformation ist die Gegenionenverteilung durch die Minimierung der freien Energie bestimmt, so dass die Verteilung ihrerseits wiederum stark an die Konformation des Polyions gekoppelt ist. Außerdem sind im Gegensatz zur *Debye-Hückel-Theorie* in Polyelektrolytlösungen die Makroionen immer das Zentrum ihrer eigenen Gegenionensphäre und partizipieren dabei auch nicht an der Sphäre anderer Ionen¹⁸³. Damit kann die elektrostatische Energie gegenüber der thermischen Bewegungsenergie nicht mehr vernachlässigt werden.

Die theoretische Beschreibung der Wechselwirkungen in einer Polyelektrolytlösung ist aufgrund des vorliegenden Vielteilchenproblems extrem schwierig. Da sich die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Teilchensorten (Polyion-Polyion, Polyion-Ion und Ion-Ion) aber um Größenordnungen unterscheiden¹⁸⁴, kann das Vielteilchenproblem Polyelektrolytlösung näherungsweise auf ein effektives Einteilchenproblem reduziert werden¹⁸⁵. Dies ist im sogenannten Zellmodell realisiert. Im fremdsalzfreien Zustand kann für dieses Modell die *Poisson-Boltzmann-Gleichung* analytisch gelöst werden¹⁸⁶.

6.1.2 Das Zellmodell

Im Rahmen des Zellmodells wird das Volumen der Polyelektrolytlösung in gleich große zylindrische Subvolumina mit dem Radius R_0 unterteilt. Diese „Zellen“ enthalten in ihrem Zentrum ein unendlich langes, zylinderförmiges Polyion mit dem Radius a und der linearen Ladungsdichte b . Zur Wahrung der Elektroneutralität befinden sich in jeder Zelle eine entsprechende Anzahl an niedermolekularen Gegenionen. Die im Zylinder enthaltenen Gegenionen werden als Punktladungen betrachtet und wechselwirken elektrostatisch sowohl mit dem Polyion als auch mit ihresgleichen. Das Zellvolumen ist aus diesen Gründen direkt mit der Polyelektrolytkonzentration verknüpft und nach außen hin elektrisch neutral. Das hat zur Folge, dass das elektrische Feld an der Zellgrenze verschwindet und die Zellen in erster Näherung als elektrostatisch entkoppelt betrachtet werden können. Die Berechnung der Wechselwirkungen und somit der Gegenionenverteilung reduziert sich damit auf die Komponenten einer Zelle¹⁸⁷.

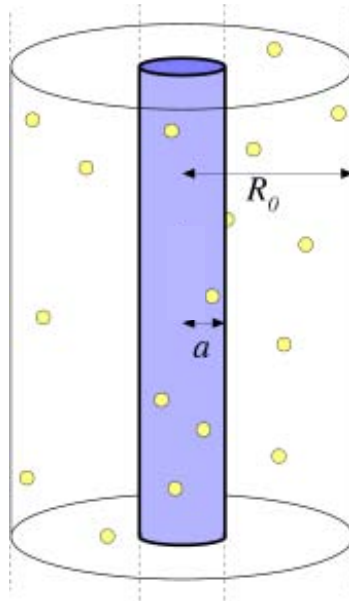


Abbildung 6.1: Die zylindersymmetrische Geometrie des Zellmodells für kettensteife Polyelektrolyte. Ein Polyion ist als unendlich langer, geladener Stab mit dem Radius a in einem Zylinder mit dem Radius R_0 eingeschlossen. Die Ladungsneutralität wird durch eine entsprechende Anzahl entgegengesetzt geladener Gegenionen gewährleistet

Der stäbchenförmige Polyelektrolyt ist im Rahmen der *Poisson-Boltzmann*-Theorie durch den sogenannten Ladungsparameter ξ charakterisiert. Dieser ist definiert durch den Quotienten aus Bjerrum-Länge l_B (0,715 nm in H_2O bei 25 °C) und dem axialen Abstand der Ladungen b auf der Polymerkette:

$$\xi = \frac{l_B}{b} \quad (6.7)$$

Die Bjerrum-Länge entspricht dem Abstand zweier Elementarladungen e , bei dem die Energie der Coulomb-Wechselwirkungen in einem Medium mit der Permittivität $\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$ gleich der thermischen Energie $k_B T$ ist:

$$l_B = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_r \varepsilon_0 k_B T} \quad (6.8)$$

In der Vergangenheit wurde das *Poisson-Boltzmann-Zellmodell* oft für den Vergleich mit experimentellen Daten herangezogen. Aus der Berechnung der freien elektrostatischen Energie einer Polyelektrolytlösung können andere thermodynamische Größen wie z. B. der mittlere Aktivitätskoeffizient¹⁸⁸, die Verdünnungsenthalpie¹⁸⁹ oder der osmotische Druck^{190,191} abgeleitet werden. Weiterhin erlaubt das *Poisson-Boltzmann-Zellmodell* die Berechnung der partiellen Streufunktion des Polyelektrolyten, wie man sie aus Messungen der Röntgenkleinwinkel- (SAXS) und Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS) erhält¹⁹². In den letzten Jahren wurden von Ballauff *et al.* die kationischen kettensteifen PPP-Polyelektrolyte **20** und **21** hoher Ladungsdichte ($\xi = 3,4$ bzw. $\xi = 6,8$) mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung und der Membranosmometrie untersucht^{21,63,64}. Aus den Ergebnissen geht hervor, dass sowohl die mit dem Zellmodell berechnete Gegenionenverteilung als auch der berechnete osmotische Druck zwar relativ gut mit den experimentellen Werten übereinstimmen, jedoch die Korrelation der Gegenionen mit dem Makroion im *Poisson-Boltzmann-Zellmodell* leicht unterschätzt wird. Dies steht im Einklang mit dampfdruckosmometrischen²⁰ und differentialkalometrischen¹⁹³ Untersuchungen von Redy bzw. Chu und Marinsky am flexiblen Polystyrolsulfonat, die ebenfalls zeigten, dass die Messergebnisse nur dann befriedigend mit dem Zellmodell übereinstimmen, wenn der Ladungsparameter ξ formal erhöht wird. Jedoch ist die Diskrepanz zwischen Modell und Experiment bei den flexiblen Systemen wesentlich größer als bei den kettensteifen Polyelektrolyten. Im Fall der flexiblen Polyelektrolyte wurde der angepasste Ladungsparameter durch eine helikale Konformation der Polymerhauptkette erklärt, d. h. das Gegenion „sieht“ eine effektiv höher geladene Kette als bei der gestreckten Konformation. Bei den kettensteifen Systemen entfällt eine solche - durchaus fragliche - Erklärungsmöglichkeit. Die Gründe für die Differenzen zwischen der Theorie und den experimentellen Befunden sind bis heute noch nicht genau geklärt und werden in der Literatur kontrovers diskutiert^{194,195,196}.

In Abbildung 6.2 ist der mit Hilfe der *Poisson-Boltzmann-Gleichung* (Gleichung 6.4) berechneten Potentialverlauf $e\psi/k_B T$ für zwei verschiedene Polymerkonzentrationen c_P als Funktion des reduzierten Abstandes r/a dargestellt, wobei r den Abstand der Gegenionen vom Zentrum des Polyions und a den Radius des Polyions wiedergibt¹⁹⁷:

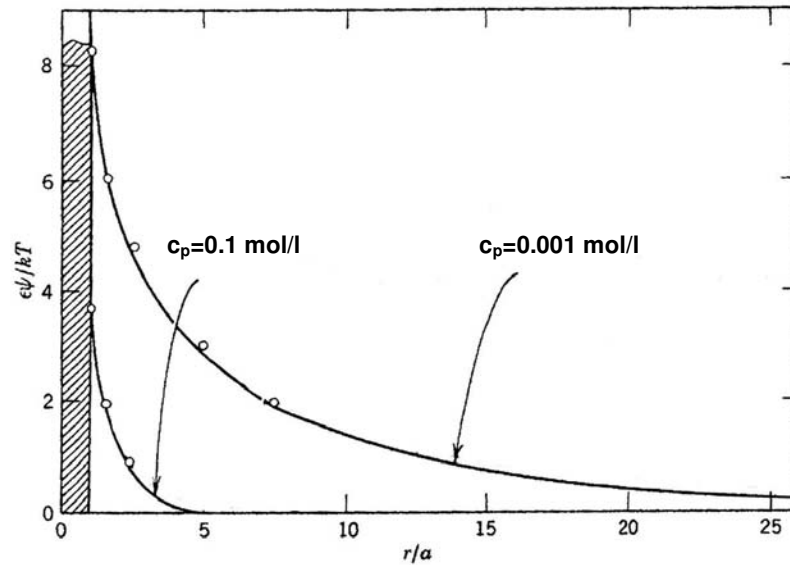


Abbildung 6.2: Abhängigkeit des Quotienten aus elektrostatischer und thermischer Energie ($e\psi/k_B T$) als Funktion des reduzierten Abstandes r/a der Gegenionen vom Zentrum des Polyions, berechnet für verschiedene Polymerkonzentrationen c_p in fremdsalzfreier Lösung¹⁹⁷

In der Nähe des Polyions wird die elektrostatische Wechselwirkung für alle Polymerkonzentrationen deutlich größer als die thermische Energie. Dies führt bei Polyelektrolyten zum charakteristischen Phänomen der Gegenionenkondensation.

6.1.3 Gegenionenkondensation

Eine Besonderheit von Polyelektrolytlösungen zeigt sich bei der Untersuchung ihrer kolligativen Eigenschaften in Form der sogenannten Gegenionenkondensation. In wässriger Lösung sollten in erster Näherung alle Teilchen eines in ein hochmolekulares Polyion und niedermolekulare Gegenionen dissoziierten starken Polyelektrolyten zum osmotischen Druck beitragen. Allerdings beobachtet man, dass der gemessene osmotische Druck von solchen Polyelektrolytlösungen meist wesentlich niedriger liegt, als der mit Hilfe der *Van't Hoff'schen*-Gleichung für ideale Lösungen [$\pi_{id} = (n/V)RT$; mit (n/V) = Konzentration der Teilchen] berechnete Wert^{198,199}. Diese deutliche Abweichung von der Idealität kann durch den sogenannten osmotischen Koeffizienten ϕ beschrieben werden, der das Verhältnis des gemessenen osmotischen Druckes zum für ideale Lösungen erwarteten Druck Π_{id} angibt:

$$\phi = \frac{\Pi}{\Pi_{id}} \quad (6.9)$$

Er stellt ein Maß für den Anteil der an den Polymerketten „nicht-kondensierten“, osmotisch aktiven Gegenionen dar. Der physikalische Hintergrund dieses Effektes liegt in der Konkurrenz zwischen dem Energiegewinn durch elektrostatische Wechselwirkungen und dem Entropieverlust in der freien Energie durch Kondensation der Gegenionen². Energetisch kann es nämlich günstiger sein, wenn ein Teil der Gegenionen in unmittelbarer Nähe des Makroions lokalisiert ist.

Ist die repulsive elektrostatische Wechselwirkungsenergie zweier benachbarter gleichnamiger Ladungen auf der Polymerkette größer als die thermische Energie $k_B T$ eines zunächst freien Gegenions, so „kondensiert“ dieses Gegenion in die Sphäre zwischen den beiden gleichartigen Kettenladungen des Makromoleküls ein und verringert so deren abstoßende Wechselwirkung ($\xi > 1$). Das heißt, je kürzer der Abstand b der Ladungen auf der Kette eines Makromoleküls und je geringer die Ionenstärke ist, umso mehr Gegenionen werden eingefangen. Der Abstand zwischen den Ladungen, bei dem die Coulomb-Abstoßung genau der kinetischen Energie $k_B T$ des Gegenions entspricht, bezeichnet die in Gleichung (6.8) definierte Bjerrum-Länge l_B . Bei einem Ladungsparameter $\xi < 1$ und damit bei großem Abstand b der Ladungen entlang der Kette bleibt eine Kondensation der Gegenionen dagegen weitgehend aus (siehe Abbildung 6.3).

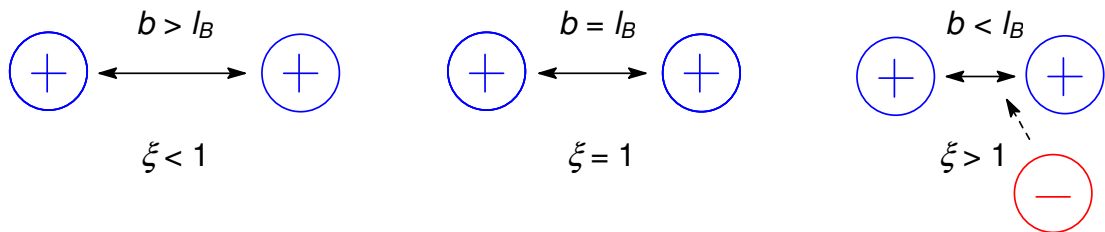


Abbildung 6.3: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Gegenionen-kondensation vom Ladungsabstand b auf der Polyelektrolytkette

Der Begriff „Kondensation“ wurde für den hier betrachteten Effekt erstmals von Oosawa²⁰⁰ in Rahmen seiner *Zwei-Phasen-Theorie* in Analogie zur Gas-Flüssig-Kondensation eingeführt, wobei er zwischen an das Polyion gebundenen (Phase 1) und freien Gegenionen (Phase 2) unterschied. Manning²⁰¹ entwickelte das Modell von Oosawa in der nach ihm benannten *Manning-Theorie* unter der Annahme weiter, dass jedes Polyion als unendlich langes Stäbchen betrachtet wird, auf dem in regelmässigen Abständen diskrete Ladungen aufgebracht sind („Linienladung unendlicher Länge“). Außerdem werden in seinem Modell Wechselwirkungen zwischen den Polyionen vernachlässigt und das Lösungsmittel als Kontinuum mit einer einheitlichen Dielektrizitätskonstante ϵ betrachtet. Bei einem Ladungsparameter $\xi > 1$ und monovalenten Gegenionen nimmt Manning an, dass in verdünnter Lösung ein bestimmter Anteil von Gegenionen auf dem Polyion kondensiert. Damit wird dessen Oberflächenladung reduziert, was zu einem effektiven Ladungsparameter $\xi_{eff} = 1$ führt. Der Anteil an kondensierten Gegenionen wird durch folgende Gleichung berechnet:

$$f_{\xi} = 1 - \frac{1}{\xi} \quad (6.10)$$

Der Bruchteil an kondensierten Gegenionen f_{ξ} wird im Allgemeinen als *Manning-Fraktion* bezeichnet^{202,203}. Dieser ist unabhängig von der Polyelektrolyt-Konzentration und bleibt auch bei unendlicher Verdünnung dort erhalten.

Ist der Ladungsparameter $\xi < 1$, findet keine Gegenionen-kondensation statt, d. h. $\xi_{\text{eff}} = \xi$. Die mobilen, nicht kondensierten Ionen werden im Rahmen der *Debye-Hückel-Näherung* behandelt. Aus der Berechnung der freien Energie des Systems unter den beschriebenen Annahmen leitete Manning in seinen *Limiting-Laws* für den Fall unendlicher Verdünnung Grenzesetze thermodynamischer Eigenschaften ab²⁰¹. Für den osmotischen Koeffizienten ϕ folgt daraus:

$$\phi = \frac{1}{2\xi} \quad \text{wenn } \xi > 1 \quad (6.11)$$

$$\phi = 1 - \frac{\xi}{2} \quad \text{wenn } \xi < 1 \quad (6.12)$$

Der von Manning bestimmte osmotische Koeffizient ϕ für $\xi > 1$ (Gleichung (6.11)) stimmt mit dem von Lifson und Katchalsky²⁰⁴ aus dem *Poisson-Boltzmann-Zellmodell* berechneten osmotischen Koeffizienten ϕ für den Fall unendlicher Verdünnung ($\beta \rightarrow 0$) überein.

$$\phi = \frac{1 - \beta^2}{2\xi} \quad (6.13)$$

In obiger Gleichung stellt β eine Integrationskonstante dar, die abhängig ist von der Konzentration des Polyelektrolyten und dem Radius des Makroions.

Nach dem *Zwei-Phasen-Modell* von Oosawa sollte der osmotische Koeffizient ϕ durch den Anteil der nicht mit dem Polyion wechselwirkenden Gegenionen gegeben sein. Vergleicht man aber die *Manning-Fraktion* der kondensierten Gegenionen (Gleichung (6.10)) mit dem osmotischen Koeffizienten ϕ (Gleichung (6.13)), so gilt²⁰²:

$$f_{\xi} \neq 1 - \phi \quad (6.14)$$

Der Grund dafür ist, dass $1 - \phi$ nicht nur die Fraktion der kondensierten Gegenionen darstellt, sondern zusätzlich noch den Effekt der *Debye-Hückel-Wechselwirkungen* der nicht kondensierten Gegenionen beinhaltet^{201,205}. Dies bedeutet wiederum, dass $1 - \phi > f_{\xi}$.

Auch eine Betrachtung der Korrelation des osmotischen Koeffizienten mit dem Aktivitätskoeffizienten ist von großem Interesse²⁰¹. Für den Aktivitätskoeffizienten γ_p der Gegenionen gilt:

$$\gamma_P = \frac{1}{\xi \sqrt{e}} \quad \text{wenn } \xi > 1 \quad (6.15)$$

$$\gamma_P = \exp\left(-\frac{\xi}{2}\right) \quad \text{wenn } \xi < 1 \quad (6.16)$$

Aus Gleichung (6.11) und (6.15) resultiert für $\xi > 1$:

$$\frac{\gamma_P}{\phi} = 2\sqrt{e} \approx 1,21 \quad (6.17)$$

Diese Diskrepanz zwischen osmotischem Koeffizient und Aktivitätskoeffizient stimmt jedoch nicht mit der Annahme von Katchalsky, Alexandrowicz und Kedem¹⁹⁷ überein, die besagt, dass $\gamma_P = \phi$ gilt.

6.1.4 Der osmotische Koeffizient

Der osmotische Druck Π_{id} von idealen Lösungen lässt sich mit Hilfe der *van't Hoffschen*-Gleichung berechnen^{1,183,197}:

$$\Pi_{id} = \frac{Nk_B T}{V} = (n_p + n_p \cdot v)k_B T = n_m(1/P_n + \alpha)k_B T \quad (6.18)$$

N Anzahl an Polyelektrolytmolekülen

V Lösungsmittelvolumen

n_p molekulare Konzentration des Polyelektrolyten ($n_p = N/V$)

v Anzahl der dissoziierten Gruppen pro Polyelektrolytmolekül

n_m monomolare Konzentration des Polyelektrolyten ($n_m = n_p \cdot P_n$)

P_n Polymerisationsgrad

α Dissoziationsgrad ($\alpha = v/P_n$)

Für hochmolekulare Polyelektrolyte und hohe Dissoziationsgrade, d. h. $\alpha \gg 1/P_n$, gilt näherungsweise:

$$\Pi_{id} \cong \alpha \cdot n_m k_B T \quad (6.19)$$

Auf Grund dessen, dass in realen Polyelektrolytlösungen ein Teil der Gegenionen am Polyion kondensiert, ist der gemessene osmotische Druck Π jedoch geringer als der nach Gleichung (6.18) berechnete. Geht man in verdünnten Lösungen nur von elektrostatischen Wechselwirkungen aus, kann man einen osmotischen Koeffizienten $\phi < 1$ bzw. Aktivitätskoeffizienten $\gamma_P < 1$ in Gleichung (6.18) einführen, der die Abweichung von der Idealität beschreibt¹⁸³:

$$\Pi = (n_p + \phi \cdot n_p v)k_B T = (n_p + \gamma_P \cdot n_p v)k_B T \quad (6.20)$$

Das heißt, dass gemäß dieser Betrachtung für hochmolekulare Polyelektrolyte und hohe Dissoziationsgrade der osmotische Koeffizient ϕ dem Aktivitätskoeffizienten γ_p entspricht. Für ideale Lösungen gilt $\phi = 1$ bzw. $\gamma_p = 1$, und Gleichung (6.20) geht in Gleichung (6.18) über. Für den osmotischen Koeffizienten erhält man mit der Definition aus Gleichung (6.9) durch Vergleich von Gleichung (6.20) und (6.18) für eine große Zahl dissoziierter Gruppen ν folgenden Ausdruck:

$$\phi = \frac{\Pi}{\Pi_{id}} = \frac{n_p + \gamma_p \cdot n_p \nu}{n_p + n_p \nu} \cong \gamma_p \quad (6.21)$$

Der osmotische Koeffizient ϕ bzw. der Aktivitätskoeffizient γ_p ist in erster Näherung umgekehrt proportional zum Dissoziationsgrad $\alpha = \nu/P$, d. h. das Produkt $\alpha\phi = i$ bzw. $\alpha\gamma_p = i$ ist konstant und wird als *effektiver Dissoziationsgrad* bezeichnet¹⁹⁷. Betrachtet man einen Polyelektrolyten, bei dem b der Abstand zwischen zwei benachbarten Ladungen auf der Polymerkette darstellt, so ist der mittlere Abstand zwischen zwei geladenen Gruppen b/α und die Ladungsdichte entlang der Kette α/b . Mit der Definition für den effektiven Dissoziationsgrad erhält man die mittlere *effektive Ladungsdichte* von

$$\phi(\nu/bP_n) = \phi(\alpha/b) = \gamma_p(\alpha/b) \quad (6.22)$$

Das heißt, dass die effektive Ladungsdichte praktisch konstant und unabhängig von α sowie der Natur der Kette ist^{183,197}. Das Produkt bP_n entspricht der Länge der Kette. Die Abhängigkeit der effektiven Ladungsdichte $\phi(\alpha/b)$ von der Ladungsdichte α/b ist in Abbildung 6.4 dargestellt.

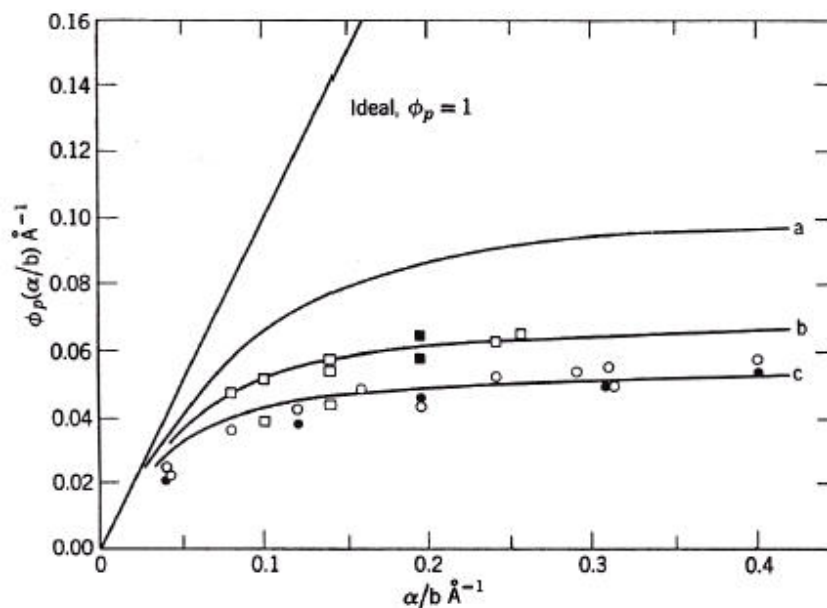


Abbildung 6.4: Auftragung der *effektiven Ladungsdichte* $\phi(\alpha/b)$ gegen die Ladungsdichte $(\alpha/b)^{197}$. (—) aus dem Poisson-Boltzmann-Zellmodell berechnet mit (a) $\xi_{eff} = \xi_0$, (b) $\xi_{eff} = 1,5 \xi_0$, (c) $\xi_{eff} = 2 \xi_0$. Experimentelle Daten für (○) Polyacrylat, (●) Polymethacrylat, (○) Polyphosphat, (□) Carboxymethylcellulose und (■) Aliganat

Es fällt auf, dass für $\alpha/b > 0,2$ die effektive Ladungsdichte konstant bleibt, d. h. der osmotische Koeffizient wird kleiner, wenn die Ladungsdichte zunimmt. Die Konstanz der *effektiven Dissoziation* ist aus biophysikalischer Sicht sehr interessant. Durch Bildung oder Aufnahme von Protonen werden bei metabolischen Prozessen in der Zelle starke Fluktuationen des osmotischen Druckes erwartet. In Wirklichkeit verändert sich durch die Bindung von Protonen an natürliche Elektrolyte deren Dissoziationsgrad und damit auch der osmotische Koeffizient der Gegenionen. Die Folge ist die erwähnte Konstanz der effektiven Dissoziation – die Lösung wird als osmotisch *gepuffert* betrachtet. Des Weiteren wird hier wiederum ganz deutlich, dass sich die experimentellen Ergebnisse mit Hilfe des *Poisson-Boltzmann-Zellmodells* nur dann befriedigend beschreiben lassen, wenn ein höherer Ladungsparameter ξ_{eff} angenommen wird, als der aus den strukturellen Daten nach Gleichung (6.7) berechnete Ladungsparameter ξ_0^1 . So erreicht man eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment, wenn für die kettensteiferen Polyelektrolyte (Carboxymethylcellulose, Alginat) eine um den Faktor 1,5, für die flexiblen Systeme (Polyacrylat, Polymethacrylat, Polyphosphat) eine um den Faktor 2 höhere Ladungsdichte angenommen wird.

In fremdsalzhaltigen Polyelektrolyt-Lösungen (ternäres System) setzt sich der osmotische Druck Π nach der Additivitätsregel aus dem osmotischen Druck des Polyelektrolyts inklusive seiner Gegenionen, Π_P , und dem osmotischen Druck des niedermolekularen Salzes, Π_S , zusammen². Aus der Definition des osmotischen Druckes für Polyelektrolytlösungen (Gleichung (6.20)) und für ein monovalentes Salz $\Pi_S = 2n_S\phi_S k_B T = 2n_S \gamma_S k_B T$ erhält man Gleichung (6.23), wobei der Aktivitätskoeffizient γ_S des Fremdsalzes vernachlässigt werden kann ($\gamma_S = 1$)^{1,204}:

$$\Pi = \Pi_P + \Pi_S = (n_P + n_P \nu \cdot \gamma_P + 2n_S \gamma_S) k_B T \quad (6.23)$$

Der osmotische Koeffizient ϕ ergibt sich dann mit Gleichung (6.24) zu^{197,206,207}:

$$\phi = \frac{\Pi_P + \Pi_S}{\Pi_{id}} = \frac{n_P + n_P \nu \cdot \gamma_P + 2n_S \gamma_S}{n_P + n_P \nu + 2n_S} \quad (6.24)$$

Geht man von NaBr als Fremdsalz aus, so kann die Aktivität sämtlicher Bromidionen a_{Br^-} aus der Summe der Aktivität der Gegenionen und der Aktivität der Bromidionen des Fremdsalzes mit $\gamma_{Br^-} = a_{Br^-}/n_{Br^-}$ berechnet werden^{204,208}.

$$\gamma_{Br^-} = \frac{n_P \nu \cdot \gamma_P + n_{NaBr} \gamma_{NaBr}}{n_P \nu + n_{NaBr}} \quad (6.25)$$

In Abbildung 6.5 ist der osmotische Koeffizient ϕ einer Serie von Experimenten mit Polyacrylsäure-NaBr-Lösungen als Funktion der Fremdsalzkonzentration m_s bei verschiedenen konstanten monomolalen Polymerkonzentrationen m_m abgebildet¹⁹⁷. Die gestrichelten Linien repräsentieren die mit Gleichung (6.24) berechneten Werte.

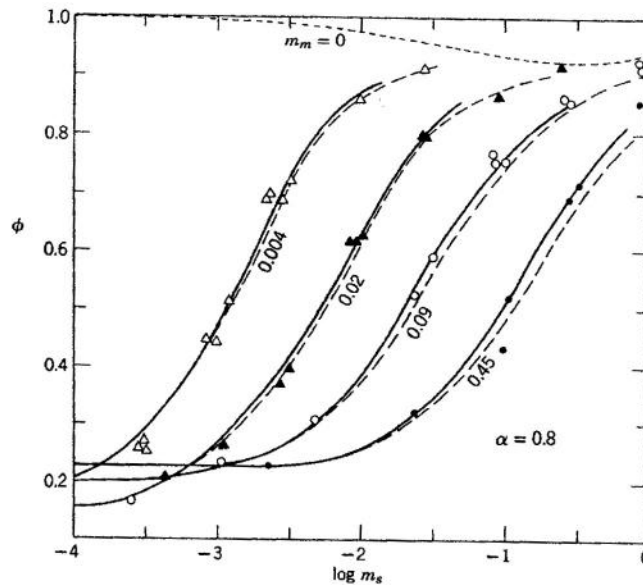


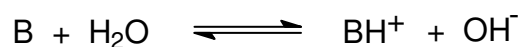
Abbildung 6.5: Osmotischer Koeffizient von Polyacrylsäure-NaBr-Lösungen als Funktion der Salzkonzentration ($\log m_s$) bei verschiedenen konstanten monomolalen Konzentrationen des Polymeren (m_m), welches einen Ionisierungsgrad $\alpha = 0,8$ aufweist^{197,209}. Experimentelle Daten: (●) $m_m=0,45$; (○) $m_m=0,09$; (▲) $m_m=0,02$, (Δ) $m_m=0,004$. (---) mit Gleichung (6.20) berechnete Werte. (...) osmotischer Koeffizient der reinen NaBr Lösung

Es wird deutlich, dass mit zunehmender Salzkonzentration m_s der Anteil der am Polyion kondensierten Gegenionen vermindert wird.

6.2 Säure-Base-Eigenschaften von schwachen Polyelektrolyten

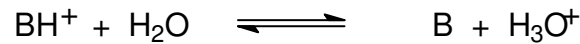
6.2.1 Monosäurige Basen

Nach der Säure-Base-Theorie von Brønsted und Lowry ist eine Säure ein *Protonen-Donor* und eine Base ein *Protonen-Akzeptor*. Eine Base B ist in Wasser an dem folgenden Gleichgewicht beteiligt²¹⁰:



Schema 6.1

Die aus der Brønsted-Base entstehende konjugierte Säure, das Ion BH^+ , stellt einen Protonen-Donor und damit eine Brønsted-Säure dar. Daher kann man für ein charakteristisches Base-Gleichgewicht in Wasser schreiben:



Schema 6.2

Die Gleichgewichtskonstante für dieses Gleichgewicht ergibt sich aus dem Massenwirkungsgesetz und wird als *Ionisations- oder Säurekonstante* K_s bezeichnet.

$$K_s = \frac{a(H_3O^+) \cdot a(B)}{a(BH^+)} \quad (6.26)$$

Je stärker das Gleichgewicht nach rechts verschoben ist, umso stärker ist die Säure. Die Zahlenwerte der Ionisationskonstante erstrecken sich über viele Größenordnungen. Man arbeitet deswegen bevorzugt mit den Logarithmen dieser Werte und führt folgende Definition ein:

$$pK_s = -\log K_s \quad (6.27)$$

Analog ergibt sich aus Schema 6.1 durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auch eine Basenkonstante K_B und durch Logarithmieren ein pK_B -Wert.

Die Aktivität des Hydroniumions H_3O^+ spielt bei vielen Prozessen eine wichtige Rolle. Die Zahlenwerte variieren über sehr weite Bereiche. Diese kann man komprimieren, indem man die von *Soerensen* entwickelte pH-Skala einführt. Per Definition ist der pH-Wert einer Lösung durch folgende Beziehung gegeben:

$$pH = -\log a(H_3O^+) \quad (6.28)$$

Die pH- bzw. pK-Werte spielen bei Säure-Basen-Titrationen eine wichtige Rolle. Titriert man eine starke Säure mit einer starken Base, so liegt der *Endpunkt* (Äquivalenz-Punkt) der Titration bei $pH = 7$. Am Endpunkt der Titration, wenn die Stoffmenge an zugesetzter Säure gleich der Stoffmenge an vorgelegter Base entspricht, ist die Base vollständig protoniert. Der Neutralisationsgrad beträgt $\beta = 1$. Titriert man aber eine schwache Base mit einer starken Säure, so liegt wegen der Hydrolyse des Salzes der Endpunkt bei einem niedrigeren pH-Wert²¹⁰. Als Pufferbereich wird der Bereich bezeichnet, bei dem der pH-Wert der Lösung bei Säurezugabe am wenigsten sinkt.

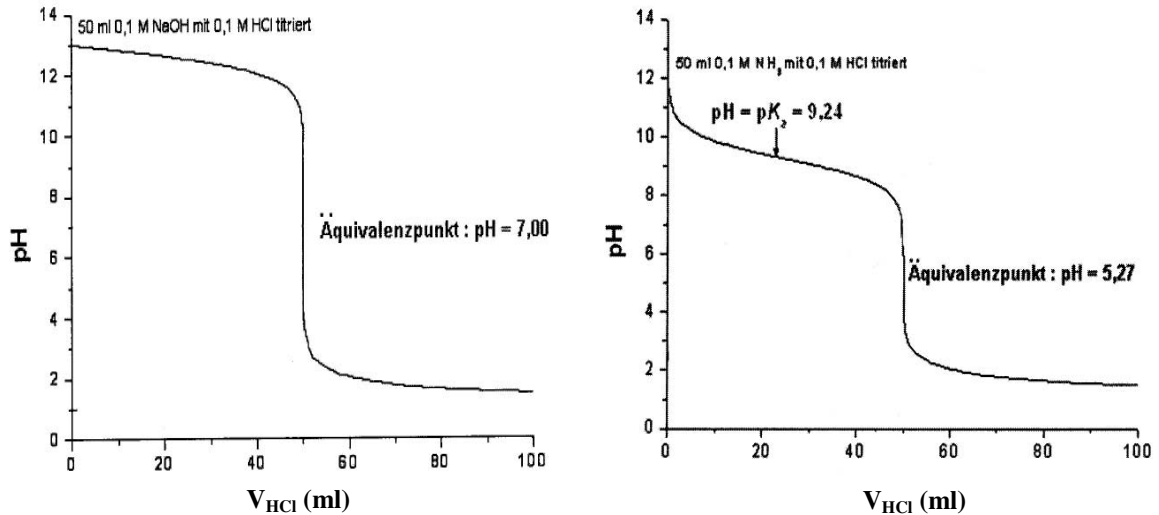


Abbildung 6.6: Änderung des pH-Wertes bei der Titration einer starken Base NaOH mit einer starken Säure HCl (links) und einer schwachen Base NH_3 mit einer starken Säure HCl (rechts). Der Neutralisationsgrad β beträgt 1, wenn 50 mL HCl zugegeben wurden²¹¹

Durch Umformen von Gleichung (6.26) erhält man für das Säure-Base-Gleichgewicht einer schwachen Base die *Henderson-Hasselbalch*-Gleichung, mit deren Hilfe man den pH-Wert einer solchen Lösung bestimmen kann, wobei die Aktivitäten a durch die Konzentrationen angenähert werden können:

$$\text{pH} = \text{p}K_s - \log \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]} \quad (6.29)$$

Die *Henderson-Hasselbalch*-Gleichung kann durch Einführung des Protonierungsgrades α folgendermaßen geschrieben werden:

$$\text{pH} = \text{p}K_s - \log \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad \text{wobei} \quad \alpha = \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{BH}^+] + [\text{B}]} \approx \beta \quad (6.30)$$

Im Pufferbereich der pH-Titration kann der Protonierungsgrad α näherungsweise mit dem Neutralisationsgrad β gleichgesetzt werden. Am Halbäquivalenzpunkt ($\alpha = 0,5$) der Titration entspricht der pH-Wert laut Gleichung (6.30) dem $\text{p}K_s$ -Wert ($\text{pH} = \text{p}K_s$). Der $\text{p}K_s$ -Wert ist somit mittels einer pH-Titration direkt zugänglich.

6.2.2 Polyethylenimin

Im Gegensatz zu den einsäurigen Basen weisen Polybasen, wie z. B. das Polyethylenimin, eine Vielzahl von funktionellen Gruppen auf. Die Untersuchung des potentiometrischen Titrationsverhaltes an Polybasen hat gezeigt, dass deren Verhalten im Gegensatz zu den einsäurigen Basen nicht nur abhängig ist von der Charakteristik der funktionellen Gruppe mit einer einzigen definierten Säurekonstanten, sondern auch weitere Parameter berücksichtigt werden müssen. Hierbei spielen a) das elektrostatische Potential, das durch die Ladungen auf der Kette aufgebaut wird, b) die starken Nachbarwechselwirkungen zwischen den funktionellen Gruppen, c) die Verteilung der funktionellen Gruppen über das Polyion, d) die Ionenstärke der Lösung und e) spezifische Konformationen und Verzweigungen eine Rolle.

In Abbildung 6.7 (A) ist der typische Verlauf der pH-Werte als Funktion des Protonierungsgrades α für die schwache Polybase Poly(2-vinylpiperidin), wie sie von Katchalsky *et al.*²¹² mit unterschiedlicher Mengen an Fremdsalz erhalten wurden, dargestellt. Als Vergleich zur Polybase ist zusätzlich die mit Gleichung (6.30) berechnete Titrationskurve der einsäurigen Base eingezeichnet.

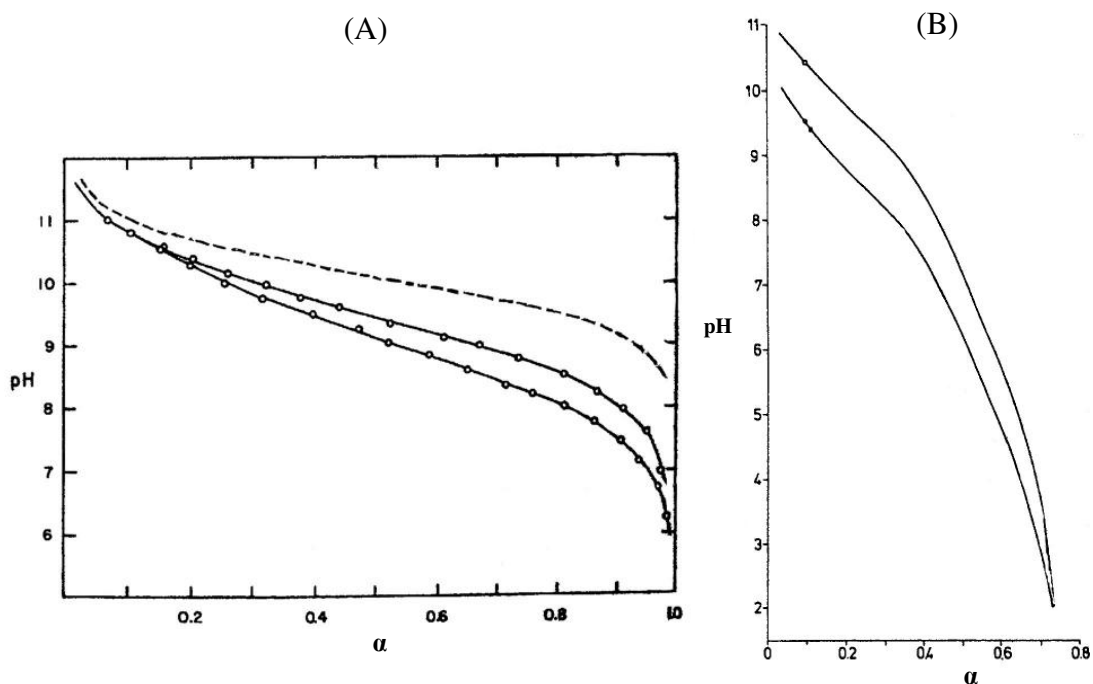
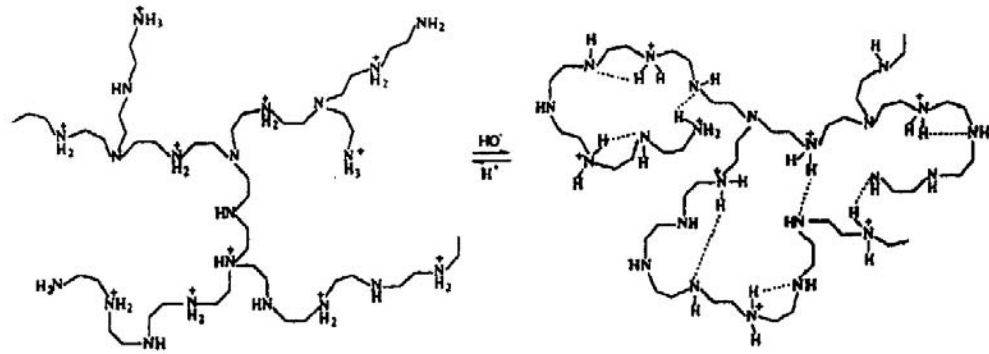


Abbildung 6.7: Verlauf der pH-Werte während der Titration von (A) Poly-2-vinylpiperidin: (\circ) experimentelle Werte; (untere Kurve) $[\text{NaCl}] = 0,02 \text{ mol/L}$; (obere Kurve) $[\text{NaCl}] = 0,1 \text{ mol/L}$; (---) berechnete Werte für das Monomer ($pK = 10,08$)²¹² und (B) Polyethylenimin $[\text{PEI}] = 0,421 \text{ eq/L}$; (untere Kurve) ohne Zusatz von Salz; (obere Kurve) mit Zusatz von Salz $[\text{NaCl}] = 1 \text{ mol/L}$ ¹⁷⁶ mit Salzsäure

Hierbei führt das durch die Protonierung hervorgerufene positive elektrostatische Potential, das sich im Laufe der Protonierung ständig weiter vergrößert, zu einer verstärkten Abstoßung der Protonen. Als Folge dieses Feldeffektes beobachtet man einen steileren Abfall des pH-Wertes in der Titrationskurve der Polybasen als in der der entsprechenden einsäurigen Base (siehe Abbildung 6.7 (A)). Eine Zunahme der Ionenstärke der Polybaselösung bewirkt aufgrund der sich vergrößernden Abschirmung der positiven Ladungen auf der Polymerkette und der daraus resultierenden erleichterten Protonierung der verbleibenden Aminogruppen einen Shift der Kurve zu höheren pH-Werten und schlussendlich eine Annäherung an die Kurve der einsäurigen Base (Abbildung 6.7 (A)). Kitchener und Shepard²¹³, die das potentiometrische Verhalten von Polyethylenimin als erste experimentell untersuchten, entdeckten, dass das PEI eine neuartige Titrationskurve aufwies, die nicht in das Schema der herkömmlichen Polybasen passte. Gleiche Beobachtungen wurden kurze Zeit später von Katchalsky, Mazur und Spitnik²¹⁴ am Polyvinylamin gemacht. Diagramm (B) in Abbildung 6.7 repräsentiert ein typisches Beispiel für PEI¹⁷⁶. Die Änderung des pH-Wertes mit zunehmendem Protonierungsgrad α ist außergewöhnlich steil. Man kann erkennen, dass durch die Zugabe von Fremdsalz die pH-Werte aufgrund der Verminderung des elektrostatischen Potentials am Polyethylenimin zwar erhöht werden, jedoch das erwartete Monomerverhalten nicht erreicht wird. Als Erklärung hierfür wurden von Katchalsky²¹⁴ sowie Shepard²¹³ sehr starke Nachbarschaftswechselwirkungen der Aminogruppen auf Grund deren sehr hoher Dichte angenommen. Außerdem fällt auf, dass keine komplette Protonierung am PEI stattfindet. Der maximale Wert liegt im Bereich von $\alpha = 0,65$ bis $0,85$ bei einem pH-Wert von ungefähr 3^{176,215,216}. Eine weitere Protonierung bei Werten $\text{pH} < 3$ findet nicht statt. Dieses Verhalten kann auf die sehr hohe Ladungsdichte am Polyethylenimin ($\text{pH} < 3$) zurückgeführt werden, die sich aus den geringen Abständen der Ammoniumgruppen auf der flexiblen Polymerkette sowie der verzweigten Struktur ergibt. Zusätzlich beobachtet man mit steigendem Protonierungsgrad α ein Absinken des pH-Wertes aufgrund der verschwindenden Wasserstoffbrückenbindungen zwischen geladenen und ungeladenen Aminogruppen. Das heißt, dass es bei niedrigen pH-Werten, aufgrund der Abstoßung der Ladungen auf der Kette, zu einer schwachen Expansion des Polyions kommt. Bei hohen pH-Werten kontrahiert das Makromolekül dagegen aufgrund der H-Brückenbindungen²¹⁵ (Schema 6.3). Ferruti *et al.*²¹⁷ konnten anhand der ¹H- und ¹⁵N-NMR-Spektroskopie beweisen, dass PEI bei einem pH-Wert von 7 vorwiegend aus sechsgliedrigen Ringen aufgebaut ist, die durch H-Brückenbindungen zwischen benachbarten freien und geladenen Aminogruppen hervorgerufen werden.



Schema 6.3

Außerdem kann beobachtet werden, dass das Polyethylenimin im Vergleich zu monosäurigen Basen (Abbildung (6.7)) weder einen ausgeprägten Pufferbereich aufweist, noch einen deutlichen Äquivalenzpunkt erkennen lässt. Die schlechte Pufferwirkung des Polyethylenimins kann auf die sich ständig ändernde Basenstärke im Verlauf der Protonierung zurückgeführt werden. Hierbei kann die Ionisationskonstante pK_{app} für jeden gemessenen pH-Wert mit Hilfe der *Hendersson-Hasselbalch*-Gleichung (6.30) berechnet werden:

$$pK_{app} = pH + \log \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad (6.31)$$

Beim Polyethylenimin sinkt der pK_{app} -Wert mit zunehmender Protonierung. Die Beziehung zwischen dem potentiometrisch zugänglichen pH-Wert am Polyethylenimin und der intrinsischen Ionisationskonstante pK_0 der ungeladenen Polybase ist nach einer thermodynamischen Betrachtungsweise von Overbeek und Katchalsky *et al.*²¹⁸ gegeben durch:

$$pH = pK_0 - \log \frac{\alpha}{1 - \alpha} - \Delta pK \quad (6.32)$$

Hierbei gibt ΔpK die Abweichung von der intrinsischen Ionisationskonstante pK_0 des ungeladenen Polymeren zu jedem Zeitpunkt der Titration an. Daraus ergibt sich für pK_{app} :

$$pK_{app} = pK_0 - \Delta pK \quad \text{mit } \Delta pK = \frac{0,4343}{RT} \left(\frac{dG_{el}}{d\alpha} \right) \text{ und } \left(\frac{dG_{el}}{d\alpha} \right) = N_A e \psi \quad (6.33)$$

Damit drückt der pK_{app} -Wert die Differenz zwischen der intrinsischen Ionisationskonstante pK_0 und der Änderung der freien elektrostatischen Energie G_{el} aus. Der Ausdruck $(dG_{el}/d\alpha)$ kann als Arbeit betrachtet werden, die nötig ist, um ein Proton gegen das

elektrostatische Potential ψ des Polyions aus unendlicher Entfernung an die Polyelektrolytoberfläche zu bringen².

In Abbildung 6.8 ist die Änderung des pK_{app} -Wertes in Abhängigkeit vom Protonierungsgrad α von Polyethylenimin und Polyvinylamin bei unterschiedlicher Ionenstärke der Lösung wiedergegeben²¹⁹.

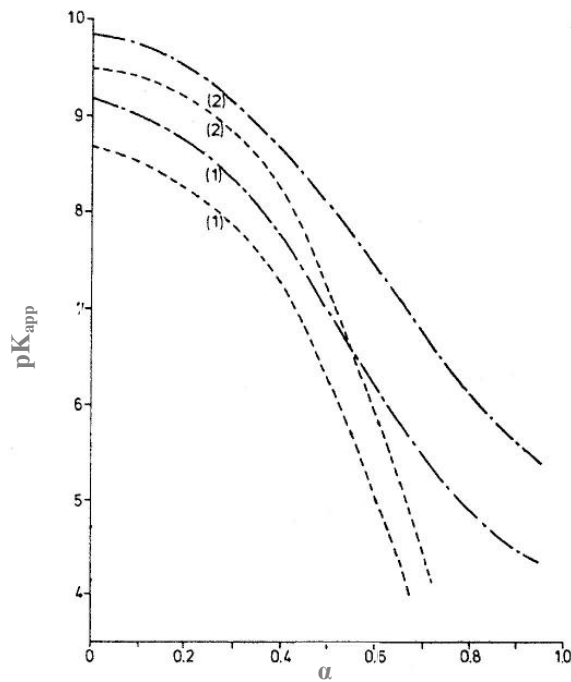


Abbildung 6.8: Verlauf der apparenten Ionisationskonstante pK_{app} während der Titration von Polyethylenimin (---): $[PEI]=0,421$ eq/L; (1) ohne Zusatz von Salz; (2) mit Zusatz von Salz $[NaCl]=1$ mol/L und Polyvinylamin (—): $[PVA]=0,260$ eq/L; (1) ohne Zusatz von Salz; (2) mit Zusatz von Salz $[NaCl]=1$ mol/L mit Salzsäure²¹⁹

Anhand der Verläufe der apparenten Ionisationskonstante pK_{app} während der Titration des Polyethylenimis mit Salzsäure mit und ohne Zusatz von Salz wird ersichtlich, dass sich eine große Differenz zwischen dem ersten Teil der Titrationskurve (α bis 0,4) und dem zweiten Teil ($0,4 < \alpha < 0,7$) ergibt. Dieses spezielle Verhalten in der Titrationskurve des Polyethylenimis kann auf dessen verzweigte Struktur zurückgeführt werden. Die primären, sekundären bzw. tertiären Aminogruppen besitzen jeweils eine, zwei oder drei funktionelle Gruppen als direkte Nachbarn. Dies impliziert drei unterschiedliche intrinsische pK_0 -Werte. So werden in der Region geringer Protonierungsgrade α bevorzugt die primären Aminoendgruppen protoniert. Nachbarschaftswchselwirkungen geladener funktioneller Gruppen spielen noch keine große Rolle. Der Abfall rührt nur vom sich aufbauenden Potential auf der Kette her. In der Region höherer Protonierungsgrade nehmen die Wechselwirkungen geladener Nachbarn ständig zu, wodurch sich ein verstärkter Abfall von pK_{app} ergibt.

Im Gegensatz dazu besitzt das Polyvinylamin (Abbildung 6.8; (—)) nur primäre Aminoeinheiten. Als Konsequenz daraus erhält man einen nahezu konstanten Abfall der pK_{app} -Werte.

Die erste quantitative Interpretation der Titrationskurve des Polyethylenimins lässt sich durch die modifizierte Form der *Henderson-Hasselbalch*-Gleichung nach Katchalsky und Spitnik²²⁰, Lifson²²¹ sowie Kern¹⁹⁸ folgendermaßen beschreiben. Analog zu Gleichung (6.30) ergibt sich dann für die Titration von Polybasen:

$$pH = pK_a - n \log \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad (6.34)$$

Hierbei sind pK_a und n Konstanten, die abhängig sind von der Polybase und der Ionenstärke der Lösung. Sie beschreiben die Größe des elektrostatischen Potentials. Die mit Gleichung (6.34) berechnete pH-Titrationskurve stimmt jedoch nur für einen begrenzten Protonierungsgrad um $\alpha = 0,5$ mit den experimentellen Daten überein. Darum wurde von Mandel²²² die apparente Ionisationskonstante pK_{app} mit Hilfe einer Reihenentwicklung beschrieben:

$$pK_{app} = pK_0 + \Phi_1 \alpha + \Phi_2 \alpha^2 \quad (6.35)$$

Hierbei bezeichnet pK_0 wiederum die intrinsische Ionisationskonstante des ungeladenen Polymers. Der Koeffizient Φ_1 ist hingegen abhängig von der Verteilung der ionisierbaren Gruppen auf dem Makromolekül, während Φ_2 abhängig ist von der Störung der durchschnittlichen Verteilung (z. B. Expansion der Kette) der ionisierbaren Gruppen bei der Dissoziation. Des Weiteren weisen alle drei Parameter eine Abhängigkeit von der Ionenstärke der Lösung auf.

Um ein Verständnis für die Abhängigkeit der Ionisationskonstante pK_{app} vom Protonierungsgrad α zu entwickeln und damit den pH-Verlauf bei der Titration einer Polybase besser vorhersagen zu können, wurden in den letzten 50 Jahren eine Reihe von theoretischen Modellen entwickelt. Hierbei wird unterschieden zwischen Modellen, die sich mit einer diskreten Ladungsverteilung auf der Polymerkette beschäftigen und den sogenannten meanfield-Modellen, die von einer statistischen Ladungsverteilung mit einem zeitgemittelten Potential ausgehen.

Ein Modell, das auf einer diskreten Ladungsverteilung beruht, ist das eindimensionale *Ising*-Modell^{214,219}. Dieses beruht auf einer statistischen Betrachtung der repulsiven Wechselwirkungen der geladenen funktionellen Gruppen mit den nächsten Nachbarn gleicher Ladung auf der Polymerkette (Nearest-Neighbor Interactions). Es wurde erstmals von Marcus²²³ sowie Harris und Rice²²⁴ im Jahr 1954 eingeführt und einige Jahre später von Lifson²²¹ unter Einbezug der Wechselwirkungen der übernächsten Nachbarn (Next-

Nearest-Neighbor Interactions) ausgebaut. Katchalsky *et al.*²¹⁴ am Polyvinylamin sowie Kitchener und Shepard²¹³ am Polyethylenimin bewiesen, dass sich das Modell der nächsten Nachbarn relativ gut mit den experimentellen Daten korrelieren ließ. Hierbei kann der pH-Wert der Polyelektrolytlösung in Abhängigkeit von Protonierungsgrad α unter Berücksichtigung der nächsten Nachbarschaftswchselwirkungen durch folgende fundamentale Gleichung (6.36) ausgedrückt werden. x repräsentiert hierbei die Fraktion der ionisierbaren Gruppen in Form von Dubletts und ergibt sich aus dem Quotienten der Anzahl der sich gegenseitig beeinflussenden Paare oder Dubletts d und der Anzahl an ionisierbaren Gruppen P pro Makromolekül²¹⁴.

$$pH = pK_0 + \log \frac{\alpha}{1-\alpha} \frac{(1-2\alpha+x)^2}{(\alpha-x)^2} \quad (6.36)$$

pK_0 intrinsische Ionisationskonstante

α Ionisationsgrad

x Fraktion von ionisierbaren Gruppen in Form von geladenen Nachbarpaaren oder Dubletts ($x = d/P$)

Zur Beurteilung der Dublett-Fraktion x als Funktion des Ionisationsgrades α ist noch eine weitere Beziehung notwendig. Diese wird abgeleitet von der Wechselwirkungsenergie der nächsten Nachbarn ΔpK (Gleichung (6.33)). Hierbei stellt A den dekadischen Logarithmus von ΔpK dar:

$$A = 10^{\Delta pK} = \frac{(\alpha-x)^2}{x(1-2\alpha+x)} \quad (6.37)$$

Somit kann für jede beliebige Wechselwirkungsenergie (ΔpK oder A) mit Hilfe von Gleichung (6.37) eine Beurteilung von x für jeden beliebigen Ionisationsgrad α vorgenommen werden. Für den Fall $\Delta pK > 0$ erhält man durch Einsetzen von Gleichung (6.37) in Gleichung (6.36) folgende Ausdruck für die pH-Wert-Abhängigkeit als Funktion von α :

$$pH = pK_0 - \Delta pK + \log \frac{\alpha}{1-\alpha} \frac{1-2\alpha+x}{x} \quad (6.38)$$

x ergibt sich hierbei analytisch durch Lösen der quadratischen Form von Gleichung (6.39):

$$x = \frac{A(2\alpha-1) - 2\alpha + [A^2(2\alpha-1)^2 + 4A\alpha(1-\alpha)]^{1/2}}{2(A-1)} \quad (6.39)$$

In den 90er Jahren konnte durch Koper und Borkovec²²⁵ mit dem Modell der übernächsten Nachbarn eine noch bessere Übereinstimmung mit den Experimenten am verzweigten Polyethylenimin erzielt werden. Dies ist in Abbildung 6.9 wiedergegeben:

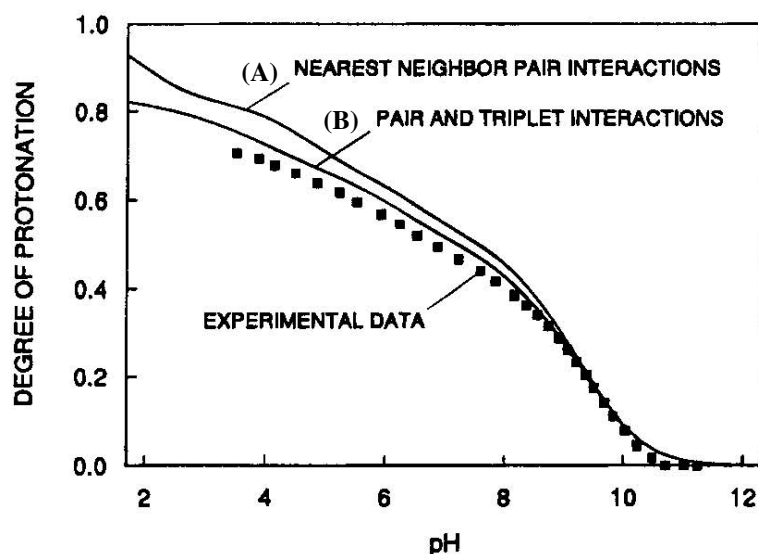


Abbildung 6.9: Experimentelle (■) und berechnete (—) Titrationskurven von verzweigtem Polyethylenimin. Die experimentellen Daten wurden von Balif *et al.*²²⁶ in 0,5 mol/L NaCl aufgenommen. Die berechneten Daten beziehen sich zum einen nur auf die Wechselwirkungen der nächsten Nachbarn (A) und zum anderen zusätzlich noch auf die nächsten Triplett-Wechselwirkungen und die Wechselwirkungen der übernächsten Nachbarn (B)

Die meanfield-Modelle zeigten dagegen immer dann eine gute Übereinstimmung mit den Experimenten, wenn das Polymer einer geringen konformativen Änderung während der Titration unterliegt und wenn die Ladungen auf der Kette einen möglichst weiten Abstand voneinander haben. Somit können die Wechselwirkungen der nächsten Nachbarn, die bei den Modellen diskreter Ladungsverteilung eine wichtige Rolle spielen, vernachlässigt werden. Mit Hilfe der meanfield-Modelle wird lediglich die Änderung der freien elektrostatischen Energie ($dG_{el}/d\alpha$) während der Titration berechnet. Hierfür wird das Polyion als unendlich langer Zylinder betrachtet. Die Bestimmung des elektrostatischen Potentials um die Polymerkette gelang entweder durch numerische Lösung²²⁷ der *Poisson-Boltzmann-Gleichung* (Gleichung (6.4)) oder analytisch unter Verwendung des Zellmodells^{197,204,228} (Kapitel 6.1.2).

Abschließend lässt sich sagen, dass Voraussagen über das Titrationsverhalten von Polybasen und vor allem die des verzweigten Polyethylenimins mit drei verschiedenen funktionellen Gruppen extrem schwierig und bisher nur phänomenologisch beschreibbar sind. Außerdem spielt neben der Struktur der Einfluss der schwer zu quantifizierenden konformativen Effekte eine große Rolle. Welches der oben erwähnten Modelle sich für die entsprechende Polybase am besten eignet, richtet sich somit nach deren strukturellen Parametern.

6.3 Untersuchungsmethoden

Im Folgenden sollen die Grundlagen der verschiedenen Methoden (Potentiometrie, Dampfdruckosmometrie, Membranosmometrie), die im Rahmen dieser Arbeit zur Ermittlung der Gegenionenkonensation an Polyelektrolytlösungen verwendet wurden, näher erläutert werden. Des Weiteren wird auf die pH-Wert-Bestimmung bei der Untersuchung von Säure-Base-Gleichgewichten sowie die Ermittlung des zahlenmittleren Molekulargewichts M_n von Polymeren mittels der Dampfdruckosmometrie eingegangen.

6.3.1 Potentiometrische pH-Messungen mit einer Glaselektrode

Mit Hilfe einer Glaselektrode kann der unbekannte pH-Wert einer wässrigen Probelösung bestimmt werden. Eine pH-Glaselektrode besteht aus einer dünnwandigen Glaskugel, die mit einer Pufferlösung mit bekanntem pH-Wert gefüllt ist und in die Probelösung mit unbekanntem pH-Wert eintaucht. In die Pufferlösung der Elektrode (Innenlösung) und die Meßlösung (Außenlösung) tauchen zwei Ableitelektroden mit fester KCl-Konzentration ein. Da die beiden Elektrodenpotentiale entgegengesetzt gleich sind, ist das Potential der Zelle ausschließlich durch den an der Glasmembran auftretenden Potentialsprung bestimmt und hängt von der pH-Differenz zwischen Innen- und Außenlösung ab. Der schematische Aufbau einer Glaselektrode ist in Abbildung 6.10 wiedergegeben.

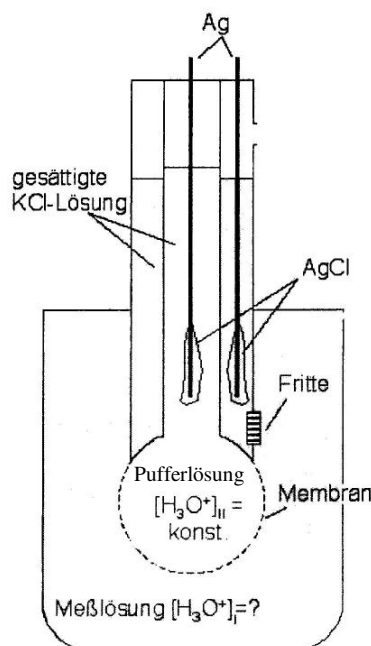


Abbildung 6.10: Schematischer Aufbau einer Glaselektrode zur Bestimmung des pH-Wertes²²⁹

Das mit Hilfe der Glaselektrode gemessene Potential E kann mit der Nernstschen Gleichung (6.40) unter Verwendung des Standard-Elektrodenpotentials E^0 der Messkette und der Faraday-Konstante F berechnet werden:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \quad (6.40)$$

Ersetzt man die Aktivität $a(H^+)$ durch das Produkt aus der Protonenkonzentration $c(H^+)$ und dem Aktivitätskoeffizienten $\gamma(H^+)$, erhält man folgende Gleichung (6.41):

$$E = E^0 + \frac{RT \ln 10}{F} \cdot \lg c_{H^+} + \frac{RT \ln 10}{F} \cdot \lg \gamma_{H^+} \quad (6.41)$$

Sie gibt die lineare Abhängigkeit des gemessenen Elektrodenpotentials E in Bezug auf den Logarithmus der Protonenkonzentration c_{H^+} unter der Voraussetzung an, dass der Aktivitätskoeffizient γ_{H^+} einen konstanten Wert annimmt. Die Messungen erfolgen in der Praxis nach Eichung der Glaselektrode mit Pufferlösungen bekannten pH-Wertes.

6.3.2 Untersuchung der Gegenionenkonsolidation mit Hilfe einer ionenselektiven Elektrode

Ionenselektive Elektroden werden zur potentiometrischen Bestimmung der Aktivität einer Ionenart verwendet. Sie ermöglichen somit die direkte Bestimmung von Ionenaktivitäten. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Kondensation von Bromidgegenionen am Polyethylenimin während der Titration mit HBr potentiometrisch mittels einer *bromidselektiven* Elektrode untersucht. Die Grundlagen werden im Folgenden beschrieben. Das Schema einer potentiometrischen Messkette ist in Abbildung 6.11 dargestellt.

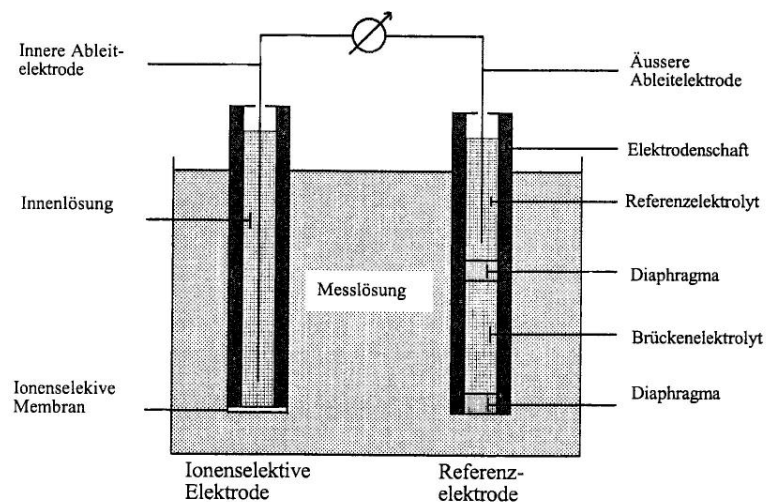


Abbildung 6.11: Schema einer ionenselektiven Messkette zur Erfassung der Ionenaktivität²³⁰

Die potentiometrische Messkette (Abbildung 6.11) besteht aus der ionenselektiven Elektrode und einer Referenzelektrode. In der Regel werden Referenzelektroden 2. Art (gesättigte Kalomelektroden, gesättigte Silberchloridelektroden) eingesetzt, da diese ein gut reproduzierbares, wenig störanfälliges, genau bekanntes Elektrodenpotential besitzen. Die ionenselektive Elektrode enthält als wichtigstes Bauelement eine feste ionenselektive Membran. Im Fall der bromidselektiven Elektrode handelt es sich um AgBr oder eine Ag₂S/AgBr Mischphase. Diese steht sowohl mit der ionenhaltigen Messlösung mit unbekannter Aktivität der zu analysierenden Ionensorte als auch mit einem „Innenelektrolyten“, der die interessierende Ionensorte in konstanter Aktivität enthält, in Kontakt. Der Innenelektrolyt steht seinerseits über eine poröse Membran mit einem chloridhaltigen Elektrolyten und einer Ag/AgCl-Elektrode in Kontakt. Bei der Messung stellt sich an der ionenselektiven Membran ein elektrochemisches Gleichgewicht zwischen den Ionen der Membran und gelösten Ionen gleicher Art in der Messlösung und im Innenelektrolyten ein. Bei konstanter Cl⁻-Aktivität der internen KCl-Lösung im Kontakt mit der Ag/AgCl-Elektrode resultiert eine konstante Potentialdifferenz zwischen der Zuleitung an der selektiven Elektrode und dem Innenelektrolyten. Im Falle der verwendeten Bromidelektrode ergibt sich der Zusammenhang zwischen der Aktivität a_{Br^-} der Bromidionen in der Messlösung und dem elektrischen Potential E zwischen der bromidselektiven Elektrode und der Bezugselektrode aus der Nernstschen Gleichung. Ersetzt man auch hier die Aktivität a_{Br^-} durch das Produkt aus Protonenkonzentration c_{Br^-} und Aktivitätskoeffizient γ_{Br^-} der Bromidionen erhält man:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{Br^-} = E^0 + \frac{RT \ln 10}{F} \log c_{Br^-} + \frac{RT \ln 10}{F} \log \gamma_{Br^-} \quad (6.42)$$

Das Potential E verhält sich unter Annahme eines konstanten Aktivitätskoeffizienten γ_{Br^-} linear bezüglich des Logarithmus der Bromidionenkonzentration. Deshalb kann, analog den pH-Messungen, auch hier eine Kalibration der ionenselektiven Elektrode mit Lösungen bekannter Bromidionenkonzentration erfolgen. Die Bestimmung der Bromidionenkonzentration der zu vermessenden (niedermolekularen) Probelösung kann dann im Anschluss stattfinden. Der Aktivitätskoeffizient γ_{Br^-} wird hierbei als konstant betrachtet.

Im Falle von Polyelektrolytlösungen kondensiert ein Teil der Bromidgegenionen am Polyelektrolyt und trägt damit nicht mehr zur Aktivität bei. Die Folge davon ist, dass die Aktivitätskoeffizienten γ_{Br^-} der niedermolekularen Kalibrationslösung und der Polyelektrolytlösung nicht mehr identisch sind. Der Aktivitätskoeffizient γ_{Br^-} drückt vielmehr die Abweichung vom idealen Verhalten ohne Gegenionen Kondensation aus. Aus diesem Grund muss er durch Aktivitätsmessungen bei bekannter Bromidkonzentration experimentell bestimmt werden.

Ausgehend von der Kalibration gegen niedermolekulare Salzlösungen gibt es in der Literatur zahlreiche Experimente zur Bestimmung der Aktivität der Gegenionen^{231,232}. So

wurde von Bloys van Treslong *et al.*²³³ unsubstituiertes Polyethylenimin und Polyvinylamin durch schrittweise Protonierung mit und ohne Fremdsalz potentiometrisch untersucht. Die für die Bestimmung der Gegenionenkonsensation obligatorische Umrechnung der gemessenen Aktivitäten in die tatsächlichen Konzentrationen erfolgte stets durch Kalibration gegen niedermolekulare Salzlösungen. Dieses Vorgehen hat jedoch einige Nachteile^{1,234}. So werden die Wechselwirkungen der hochgeladenen Polyionen mit der Membran sowie variierende Diffusionspotentiale²³⁵ nicht berücksichtigt.

Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit auf eine interne Kalibration nach einer von P. Wittmeyer⁹⁷ an kettensteifen PPP-Polyelektrolyten entwickelten Methode zurückgegriffen (Kapitel 7.3). Die grundlegenden Parameter für die später beschriebene Methode werden im Folgenden kurz erläutert. Hierbei wird angenommen, dass die kondensierten Bromidionen nicht zum Potential E beitragen. Sie besitzen eine Aktivität von Null. Das Potential kann durch folgende Gleichung beschrieben werden, wobei c_{app} die Konzentration der freien, nicht kondensierten Gegenionen wiedergibt. Der Aktivitätskoeffizient der freien Gegenionen γ_{app} entspricht dem niedermolekularer Lösungen und wird somit durch die Gegenionenkonsensation nicht beeinflusst.

$$E = E^0 + \frac{RT \ln 10}{F} \log c_{app} + \frac{RT \ln 10}{F} \log \gamma_{app} \quad (6.43)$$

Setzt man Gleichung (6.42) mit (6.43) gleich, so erhält man den relativen Anteil der freien Bromidionen $\gamma^*_{Br^-}$.

$$\gamma^*_{Br^-} = \frac{c_{app}}{c_{Br^-}} = \frac{\gamma_{Br^-}}{\gamma_{app}} \quad (6.44)$$

Für stark verdünnte Lösungen kann der Aktivitätskoeffizient γ_{app} der freien Gegenionen annähernd als 1 betrachtet werden ($\gamma_{app} \approx 1$)^{183,204,208} und entspricht damit dem Aktivitätskoeffizienten der Bromidionen γ_{Br^-} . Die apparente Konzentration der freien Gegenionen c_{app} entspricht dann der Aktivität a_{Br^-} der Bromidionen.

6.3.3 Dampfdruckosmometrie

Mit Hilfe der Dampfdruckosmometrie wurde im Rahmen dieser Arbeit zum einen das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n von Polymeren ermittelt und zum anderen die Gegenionenkondensation von flexiblen und kettensteifen Polyelektrolyten untersucht. Die Grundlagen der Methode sowie der Aufbau eines Dampfdruckosmometers sollen im Folgenden erläutert werden.

In einem Dampfdruckosmometer befinden sich in einer mit Lösungsmitteldampf gesättigten, gut thermostatisierten Messzelle zwei Messfühler (Thermistoren). Auf den einen Thermistor bringt man einen Tropfen Lösungsmittel, auf den anderen einen Tropfen der Lösung des Polymers im selben Lösungsmittel auf. Da der Dampfdruck des Lösungsmittels in der Polymerlösung niedriger als der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels ist, kondensiert Lösungsmitteldampf auf den Lösungstropfen. Durch die Kondensationswärme erfährt der Tropfen eine Temperaturerhöhung ΔT_{th} , die von den Thermistoren gemessen wird. Die Temperatur des Lösungstropfens steigt durch die freigesetzte Kondensationswärme so lange an, bis die Temperaturdifferenz ΔT_{th} die Differenz der Dampfdrücke wieder kompensiert. In Abbildung 6.12 ist eine Messzelle schematisch dargestellt.

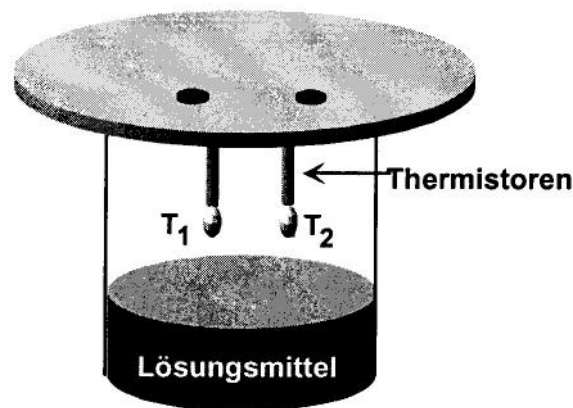


Abbildung 6.12: Schema der Messzelle eines Dampfdruckosmometers²³⁶

6.3.3.1 Dampfdruckosmometrie als Bestimmungsmethode des zahlenmittleren Molekulargewichts M_n

Die theoretische Behandlung der Dampfdruckosmometrie ergibt, dass die gemessene Temperaturänderung ΔT_{th} proportional zur Konzentration der Polymerlösung c_p [g/L] und umgekehrt proportional zur Molmasse M_n der gelösten Substanz ist^{163,237}. Hierbei

bezeichnet Λ_l die Verdampfungswärme des Lösungsmittels und ρ_s die Dichte der Polymerlösung.

$$\frac{\Delta T_{th}}{c_p} = \left(\frac{RT^2}{\Lambda_l \rho_s} \right) \cdot \frac{1}{M_n} \quad (6.45)$$

Da aber der Lösungsmitteltropfen und der umgebende Lösungsdampf miteinander in thermischem Kontakt stehen, tritt Wärmeverlust durch Wärmeleitung über die Drähte der Thermistoren und Strahlung in den Dampfraum auf, bis sich mit der Zeit ein stationärer Zustand mit der Temperaturerhöhung ΔT einstellt. Gleichung (6.45) geht mit der Beziehung $\Delta T = k_E \Delta T_{th}$ für $c_p \rightarrow 0$ über in Gleichung (6.46), wobei k_E als Korrekturterm und K_E als Zellkonstante bezeichnet werden.

$$\frac{\Delta T}{c_p} = k_E \left(\frac{RT^2}{\Lambda_l \rho_s} \right) \cdot \frac{1}{M_n} = K_E \cdot \frac{1}{M_n} \quad (6.46)$$

Da k_E theoretisch nicht berechnet werden kann, muss die Zellkonstante K_E durch eine Eichmessung mit Substanzen bekannter Molmasse ermittelt werden. Nach der Ermittlung der Zellkonstante kann nun die Molmasse M_n des Polymeren bestimmt werden, indem die Temperaturdifferenz ΔT für verschiedene Polymerkonzentrationen bestimmt wird. Durch Auftragung von $\Delta T/c_p$ gegen die Konzentration und Extrapolation auf $c_p \rightarrow 0$ erhält man aus dem Achsenabschnitt $b = \Delta T/c_p = K_E/M_n$ das Zahlenmittel des Molekulargewichts M_n .

6.3.3.2 Dampfdruckosmometrie als Untersuchungsmethode der Gegenionenkondensation

Die Grundlagen und die benötigten Variablen bei der Bestimmung des osmotischen Koeffizienten ϕ , der mit Hilfe der Dampfdruckosmometrie in dieser Arbeit bestimmt wurde, sollen im Folgenden beschrieben werden.

Mit Hilfe der dampfdruckosmotrischen Messung kann die Anzahl an aktiven Teilchen N_t [mol/L] in der zu vermessenden Polyelektrolytlösung mittels Gleichung (6.47) bestimmt werden. Diese ergibt sich durch Multiplikation von Gleichung (6.46) mit M_n . Hierbei drückt ΔT die zwischen dem Lösungsmittel und der Polyelektrolytlösung an den Thermistoren gemessenen Temperaturdifferenz und K_E die Zellkonstante des Systems aus.

$$N_t = \frac{\Delta T}{K_E} \quad (6.47)$$

Für den osmotischen Koeffizienten ϕ , der das Verhältnis der in der Polyelektrolytlösung gemessenen Teilchenzahl N_t zur theoretisch berechneten Anzahl aktiver Teilchen N_g angibt, ergibt sich mit Gleichung (6.47) dann folgender Ausdruck:

$$\phi = \frac{N_t}{N_g} = \frac{\Delta T / K_E}{N_g} \quad (6.48)$$

Die Dampfdruckosmometrie als Untersuchungsmethode zur Bestimmung des osmotischen Koeffizienten an Polyelektrolyten ist in der Literatur äußerst selten anzutreffen. So gibt es lediglich Untersuchungen von Reddy und Marinsky²⁰ am Polystyrolsulfonat oder von Pohar *et al.*²² an Ionen. Des Weiteren berichten van Treslong und Moonen²³³ von einer Untersuchung der Gegenionenkondensation als Funktion der Ladungsdichte α an den Polybasen Polyethylenimin und Polyvinylamin. Die Bestimmung des für die Ermittlung des osmotischen Koeffizienten benötigten Zellkonstante K_E erfolgte hierbei immer durch eine Kalibration mit einer niedermolekularen Salzlösung, deren osmotischer Koeffizient ϕ bekannt ist (Gleichung (6.48)). Ein Nachteil dieser Methode ist jedoch, dass die einmalig ermittelte Zellkonstante für alle folgenden Messungen an den Polyelektrolytlösungen eingesetzt wurde. In dieser Arbeit erfolgte deshalb die Ermittlung der Zellkonstanten K_E des Systems unmittelbar vor jeder Messung mit Hilfe einer Einpunkteichung. Die exakte Vorgehensweise zur Bestimmung des Gegenionenkondensation mittels der Dampfdruckosmometrie ist in Kapitel 7.4 sowie Kapitel 9.10 ausführlich beschrieben.

6.3.4 Membranosmometrie als Untersuchungsmethode der Gegenionenkondensation

Die Gegenionenkondensation an kettensteifen PPP-Polyelektrolyten wurde im Rahmen dieser Arbeit auch mit Hilfe der Membranosmometrie untersucht. Die Grundlagen sollen im Folgenden erläutert werden.

Der osmotische Koeffizient ϕ einer Polyelektrolyt-Lösung ist durch den Quotienten von realem zu idealem osmotischem Druck definiert (Gleichung (6.9)). Nach dem *Poisson-Boltzmann*-Zellmodell ist der gemessene (reale) osmotische Druck unter Vernachlässigung der Teilchenzahl der Makroionen nur durch die Zahl der Gegenionen an der Zellgrenze bestimmt und kann mit Hilfe eines Membranosmometers, wie es schematisch in Abbildung 6.13 dargestellt ist, bestimmt werden.

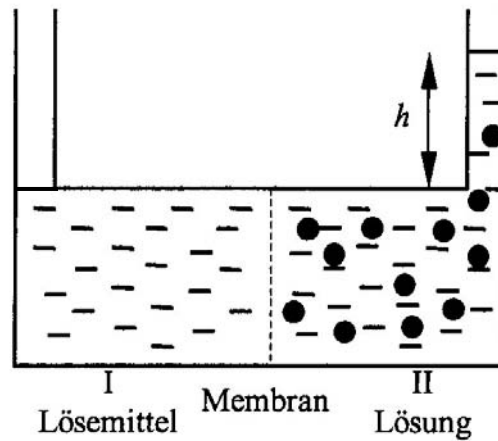


Abbildung 6.13: Schema einer Osmose-Zelle²¹

In einer Messzelle mit zwei Kammern, die durch eine für den Polyelektrolyten undurchlässige semipermeable Membran getrennt ist, befindet sich in der linken Kammer das reine Lösungsmittel. Die rechte Kammer (Kammer II) enthält die Polyelektrolyt-Lösung. Es diffundiert nun so lange Lösungsmittel aus Kammer I durch die Membran in die Polyelektrolyt-Lösung, bis die im Steigrohr aufsteigende Flüssigkeit ihrerseits einen hydrostatischen Druck ρgh ausübt, der den Fluss zum Stillstand bringt. Der hydrostatische Druck entspricht dann dem osmotischen Druck Π in Kammer II¹⁶³. Mit der Einwaagekonzentration des Polyelektrolyten c_p [g/L] erhält man für den reduzierten osmotischen Druck:

$$\frac{\Pi}{c_p} = \frac{\rho \cdot g \cdot h}{c_p} \quad (6.49)$$

h Wasserhöhe [m]
 ρ Dichte des Wassers [$\rho = 1000 \text{ kg m}^{-3}$]
 g Erdbeschleunigung [$g = 9,81 \text{ m s}^{-1}$]

Mit Hilfe des für Polyelektrolyt-Lösungen erweiterten *Van't Hoffschen* Gesetzes (Gleichung (6.20)) kann der osmotische Koeffizient ϕ unter Vernachlässigung der Konzentration der Polyionen berechnet werden.

$$\phi = \frac{\Pi}{n_c RT} = \frac{\Pi M_m}{c_p RT \zeta} \cdot 0,001 \quad (6.50)$$

Π/c_p reduzierter osmotischer Druck [Pa L g^{-1}]
 n_c Gegenionenkonzentration [mol L^{-1}]
 M_m Molmasse der Wiederholungseinheit [g mol^{-1}]

Dies resultiert aus folgender Überlegung: Setzt man eine vollständige Dissoziation des Polyelektrolyten voraus, entspricht die analytische Gegenionenkonzentration n_c der Konzentration der Gegenionen in der Lösung. Sie lässt sich aus der Einwaagekonzentration c_p des Polyelektrolyten, dem Molekulargewicht der Monomereinheit M_m sowie der Zahl der geladenen Gruppen pro Monomereinheit ζ berechnen:

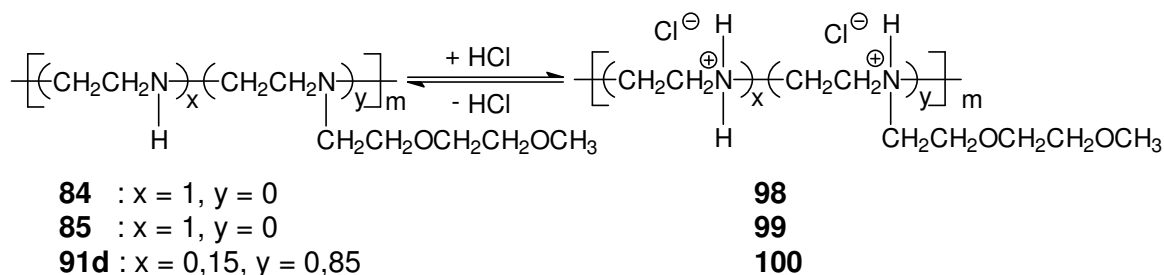
$$n_c = \frac{c_p \zeta}{M_m} \quad (6.51)$$

Mit Hilfe dieser Methode wurden in der Vergangenheit zahlreiche Untersuchungen zur Bestimmung des osmotischen Koeffizienten von flexiblen, aber auch kettensteifen Systemen durchgeführt. Im Falle flexibler Polyelektrolyte wurden z. B. von Dolar¹⁸⁹ oder Nagasawa *et al.*²³⁸ wässrige Lösungen von Natriumpolystyrolsulfonat untersucht. Die Gegenionen Kondensation an der Polyacrylsäure und am Polyethylenimin wurde von Kern^{198,239}, die an der Polymethacrylsäure von Alexandrowicz²⁴⁰ intensiv studiert. Erste Untersuchungen an kettensteifen natürlichen Polyelektrolyten wurden von Auer und Alexandrowicz²⁴¹ (DNA) und von Imai *et al.*²⁴² (Carboxymethylcellulose) durchgeführt. Eine ausführliche Untersuchung der Gegenionen Kondensation am synthetisch hergestellten PPP-Polyelektrolyten **20** wurde von Blaul²¹ vorgenommen, wobei der osmotische Koeffizient für verschiedene einwertige Gegenionen (Bromid, Iodid) und das zweiwertige Sulfat-Ion in Abhängigkeit von der Konzentration bestimmt wurde. Anhand der zahlreichen Messergebnisse wird deutlich, dass diese nur dann befriedigend mit dem Zellmodell beschrieben werden können, wenn ein höherer Ladungsparameter ξ angenommen wird als sich aus den strukturellen Daten mittels Gleichung (6.7) berechnen lässt¹. So wird z. B. für das flexible Natriumpolystyrolsulfonat¹⁹⁷ eine gute Übereinstimmung mit der Theorie erreicht, wenn ein um den Faktor 1,4 höherer Ladungsparameter angenommen wird. Im Fall der kettensteifen Systeme, wie z. B. der DNA¹⁹⁷ oder des PPP-Polyelektrolyten **20**²¹, muss dieser lediglich um den Faktor 1,1 erhöht werden. Damit korrelieren die Messergebnisse zur Gegenionenverteilung der kettensteifen Systeme wesentlich besser mit dem *Poisson-Boltzmann*-Zellmodell als die der flexiblen Polyelektrolyte. Deshalb stellen Makroionen mit stäbchenförmiger Gestalt ideale Modellsysteme dar, um die Gültigkeit und die Grenzen des Zellmodells zu testen.

7 Untersuchung der Polyelektrolyt-Eigenschaften

7.1 Untersuchung des Säure-Base-Gleichgewichts der Polyethylenimine

Die Polyethylenimine **84**, **85** und das ethoxysubstituierte Polyethylenimin **91d** verhalten sich in wässriger Lösung als Polybasen und gehören der Klasse der „schwachen“ Polyelektrolyte an. Durch die Zugabe von Säure werden die Aminogruppen der Polybasen protoniert. Der pH-Wert der Lösung bestimmt hierbei die Lage des Protonierungsgleichgewichts (Schema 7.1) und damit die Ladungsdichte auf der Polymerkette.



Schema 7.1

Um die Lösungseigenschaften der Polyethylenimin-Polyelektrolyte in Abhängigkeit von der Ladungsdichte untersuchen zu können, muss der Anteil an protonierten Aminogruppen (Protonierungsgrad α) als Funktion des pH-Wertes der Lösung bestimmt werden.

In der Literatur wurde in den letzten 50 Jahren das Protonierungsgleichgewicht am Polyethylenimin eingehend potentiometrisch untersucht^{176,213,225,243} (siehe Kapitel 6.2.2). Deshalb bestand zunächst die Aufgabe darin, die Ergebnisse der Literatur mit Hilfe der beiden Polyethylenimine **84** bzw. **85** zu reproduzieren. Im Anschluss sollte das Säure-Base-Verhalten des ethoxysubstituierten Polyethylenimins **91d** studiert werden, wobei primär von Interesse war, in wie weit durch den Einbau der Oligoethoxygruppen die Lage des Säure-Base-Gleichgewichts beeinflusst wird. Ein weiteres Ziel dieser Titrations war, den von vorneherein gegebenen Protonierungsgrad α der einzusetzenden Polyethylenimine **84**, **85** bzw. **91d** in den Stammlösungen, die für alle darauffolgenden Untersuchungen genutzt werden sollten, festzustellen. Dieser Protonierungsgrad α in den zu vermessenden Lösungen ist auch für spätere Experimente mittels der Dampfdruckosmometrie (siehe Kapitel 7.4) von enormer Wichtigkeit.

Um sicherzustellen, dass die Polyethylenimine bei den nun folgenden Messungen keinerlei Spuren von niedermolekularen Verunreinigungen enthielten, wurden diese vor der Messung gereinigt. Die Reinigung des niedermolekularen Polyethylenimins **84** erfolgte säulenchromatographisch unter Zuhilfenahme einer Säule aus mit Divinylbenzol vernetzten Polystyrolkugeln. Als Laufmittel wurde ein Gemisch aus Toluol/Methylenchlorid mit 2 Vol.-% Triethylamin verwendet. Unter diesen Bedingungen eluierte **84** vor

den Verunreinigungen von der Säule. Die Reinigung der höhermolekularen Polyethylenimine **85** bzw. **91d** wurde mittels Ultrafiltration in einer Serum-Replacement-Zelle mit bidestilliertem Wasser vorgenommen. Hierbei wurde die Zelle so lange mit Wasser gespült, bis die Leitfähigkeit des Filtrats über einen Tag konstant blieb (siehe Kapitel 9.1). Nach der Ultrafiltration wurde den wässrigen Lösungen ein geringer Teil entnommen und zur Konzentrationsbestimmung gefriergetrocknet. Durch Lösen von **84** in Wasser bzw. durch Verdünnung der ultrafiltrierten, wässrigen Lösungen von **85** und **91d** wurden Ausgangslösungen für die pH-Titrations hergestellt ($c_N = 20$ mmol/L (**84**), $c_N = 21$ mmol/L (**85**, **91d**)), wobei die Aminkonzentrationen c_N in den Lösungen mittels Elementaranalyse gefriergetrockneter Proben bestimmt wurden.

Im Anschluss wurden mit Hilfe einer pH-Glaselektrode und eines pH-Meters die Titrationskurven der Polyethylenimine aufgenommen. Den Ausgangslösungen wurden hierzu 10 mL entnommen und daraufhin 50 μ L 1 M Natronlauge zugegeben, um sicherzustellen, dass zu Beginn alle Aminofunktionalitäten deprotoniert vorlagen. Anschließend erfolgte in einem Abstand von zwei Minuten die Zugabe von jeweils 5 μ L 1 M Salzsäure bzw. 1 M Bromwasserstoffsäure mit Hilfe eines automatischen Dosimeters. Die gemessenen pH-Werte wurden während des gesamten Experiments mit einem Computer erfasst. Für jeden Dosierungsschritt konnte das Erreichen eines konstanten pH-Wertes und somit der sich einstellende Gleichgewichtszustand sichergestellt werden. Die sich einstellenden Gleichgewichts-Werte sind in den pH-Titrationskurven (Abbildung 7.1) gegen die zugegebenen Mengen an Salzsäure bzw. Natronlauge aufgetragen:

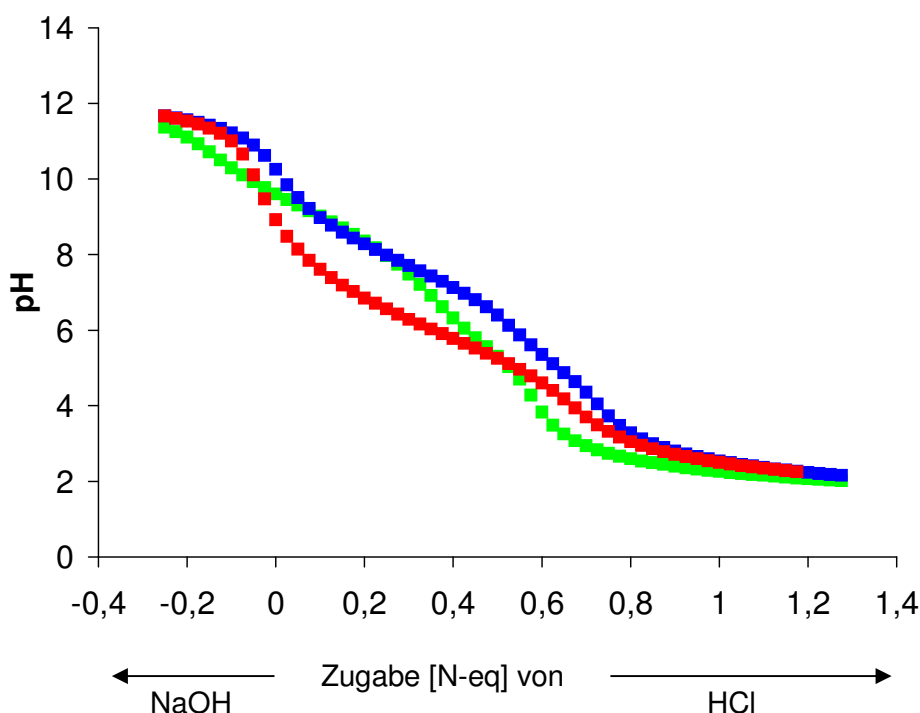


Abbildung 7.1: pH-Titrationskurven von wässrigen Lösungen (10 mL) des niedermolekularen Polyethylenimins **84** (■) ($c_N = 20$ mmol/L), des höhermolekularen Polyethylenimins **85** (■) ($c_N = 21$ mmol/L) und des ethoxysubstituierten Polyethylenimins **91d** (■) ($c_N = 21$ mmol/L), aufgetragen gegen die hinzugefügten Äquivalente [eq] an Salzsäure bzw. Natronlauge. Die Äquivalente beziehen sich auf die Zahl der Aminogruppen

In Abbildung 7.1 ist erkennbar, dass sowohl für das niedermolekulare Polyethylenimin **84** (■) als auch für das höhermolekulare Polyethylenimin **85** (■) bei $\text{pH} \approx 10$ der erste Wendepunkt in der Titrationskurve auftritt. Genau an diesem Punkt setzt die Protonierung der Polybasen ein. Im Bereich um $\text{pH} \approx 4$ tritt der zweite Wendepunkt auf, d. h. dass ab diesem pH-Wert keine weitere Protonierung mehr an den Polyaminen stattfindet. Die jeweiligen Wendepunkte bei $\text{pH} \approx 10$ bzw. $\text{pH} \approx 4$ können dem Neutralisationsgrad $\beta = 0$ bzw. $\beta = 0,7$ (**84**) oder $\beta = 0,67$ (**85**) zugeordnet werden, welche näherungsweise den Protonierungsgraden $\alpha = 0$ bzw. $\alpha = 0,7$ für das niedermolekulare Polyamin **84** oder $\alpha = 0,67$ für das höhermolekulare Polyamin **85** entsprechen. Außerhalb der beiden Wendepunkte, d. h. im stärker alkalischen bzw. stärker sauren pH-Bereich, wird die Pufferwirkung des Wassers dominierend, so dass die Polyethylenimine entweder in der vollständig deprotonierten oder maximal protonierten Form vorliegen. Des Weiteren kann man erkennen, dass der erste Wendepunkt in der Titrationskurve des niedermolekularen Polyethylenimins **84** (■) auftritt, bevor die zuvor zugegebene Menge an NaOH durch die Titration mit HCl neutralisiert wurde (Wendepunkt liegt auf der x-Achse nicht bei 0). Dies bedeutet, dass die eingesetzte Polybase bereits vor der Zugabe der Natronlauge eine Protonierung (Protonierungsgrad $\alpha = 0,11$) aufwies.

Vergleicht man die so erhaltenen Ergebnisse mit literaturbekannten Untersuchungen am Polyethylenimin, so geht aus beiden übereinstimmend hervor, dass nur etwa 2/3 der

Aminogruppen am Polyethylenimin protoniert werden können^{176,225,244}. Auch die Wendepunkte der Titrationskurven liegen bei den erwarteten pH-Werten, wobei bekannt ist, dass sie in Abhängigkeit von den experimentellen Bedingungen und Konzentrationen etwas variieren können^{176,245}.

Die pH-Titrationskurve des ethoxysubstituierten Polyethylenimins **91d** (■) weist einen den Polyethyleniminen **84** bzw. **85** ähnlichen Kurvenverlauf im gleichen pH-Bereich auf. Damit besitzt **91d** einen annähernd gleichen maximalen Protonierungsgrad α wie die beiden Polyethylenimine **84** bzw. **85**. Außerdem wird ersichtlich, dass - analog zur Titrationskurve des niedermolekularen Polyethylenimins **84** - der erste Wendepunkt früher auftritt, als aufgrund der zugegebenen Menge an NaOH zu erwarten war. Das heißt, auch **91d** liegt vor der Zugabe der Natronlauge im teilprotonierten Zustand vor ($\alpha = 0,03$). Die Protonierungsgrade α der einzelnen Polyethylenimine vor Zugabe der Natronlauge (in der Ausgangslösung) sowie deren Aminkonzentrationen c_N sind in folgender Tabelle 7.1 zusammengefasst:

Tabelle 7.1: Protonierungsgrad α und Aminkonzentration c_N der Polyethylenimine **84**, **85** und **91d** in den für die Potentiometrie, Dampfdruck- sowie Membranosmometrie eingesetzten wässrigen Stammlösungen

Substanzname	Protonierungsgrad α	Aminkonzentration c_N [mmol/L]
84	0,11	20±2
85	0	21±2
91d	0,03	21±2

In Abbildung 7.2 sind die Titrationskurven der Polyethylenimine **84** (■), **85** (■) und des ethoxysubstituierten Polyethylenimins **91d** (■) noch einmal wiedergegeben, allerdings nun als Funktion des Protonierungsgrades α . Die Kurven sind dort somit nur noch zwischen $\alpha = 0$ und $\alpha = 0,7$ (**84**) bzw. $\alpha = 0,67$ (**85**, **91d**) dargestellt.

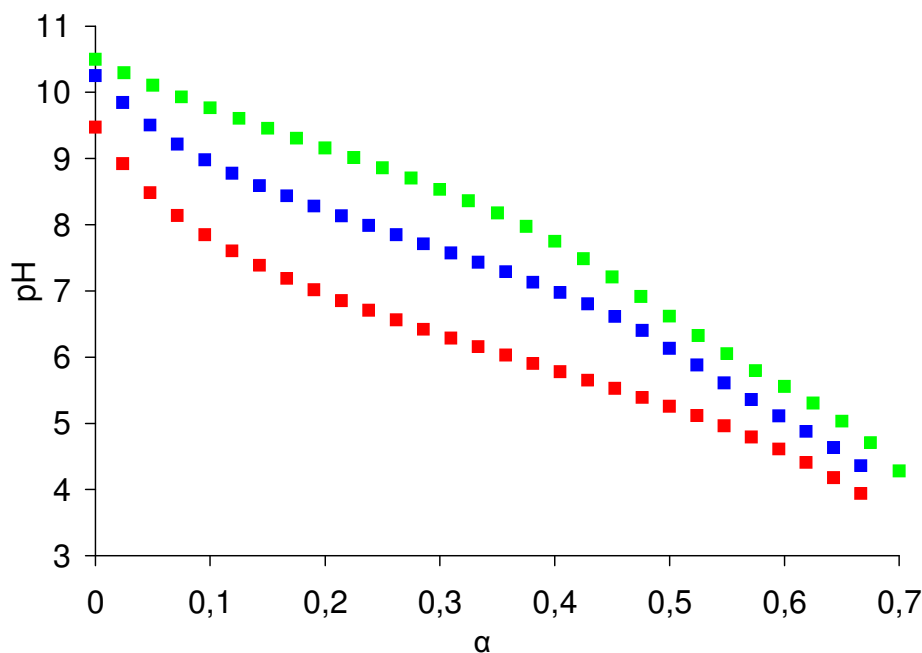


Abbildung 7.2: pH-Wert als Funktion des Protonierungsgrades α für wässrige Lösungen (10 mL) des Polyethylenimins **84** (■) der Aminkonzentration $c_N = 20 \pm 2$ mmol/L, des Polyethylenimins **85** (■) der Aminkonzentration $c_N = 21 \pm 2$ mmol/L und des ethoxysubstituierten Polyethylenimins **91d** (■) der Aminkonzentration $c_N = 21 \pm 2$ mmol/L

In Abbildung 7.2 ist zu erkennen, dass sich die fortschreitende Protonierung bei allen drei Polybasen **84** (■), **85** (■) sowie **91d** (■) über einen sehr großen pH-Bereich ($\Delta\text{pH} \approx 6$) erstreckt und sich deren Verhalten damit stark von dem einsäuriger Basen mit nur einer Aminofunktion ($\Delta\text{pH} \approx 2\text{-}3$) unterscheidet^{212,220,246} (siehe Kapitel 6.2.2, Abbildung 6.7 (A)). Diese große Abweichung entspricht dem erwarteten Verhalten von Polybasen: Im Gegensatz zu einsäurigen Basen weisen Polybasen eine Vielzahl Basenfunktionen auf. Damit wird deren Titrationsverhalten nicht nur abhängig von der Charakteristik der einzelnen funktionellen Gruppe (Substitutionsmuster des Amins) mit nur einer einzigen definierten Säurekonstanten, sondern wird zusätzlich durch das elektrostatische Potential aller bereits geladenen Gruppen der Polymerkette beeinflusst. Das elektrostatische Feld, das sich im Laufe der Protonierung am Polyamin ständig vergrößert, führt zu einer immer stärkeren Abstoßung der Protonen. Die Polybasen verhalten sich folglich mit steigendem Protonierungsgrad α immer weniger basisch.

Vergleicht man die Titrationskurven der drei Polyethylenimine mit denen anderer Polybasen wie z. B. dem Polyvinylamin (siehe Kapitel 6.2.2, Abbildung 6.7 (A)), so fällt auf, dass im Gegensatz zum Polyvinylamin keine vollständige Protonierung an den verzweigten Polyethylenimininen stattfindet. Als Grund hierfür ist die sehr hohe Dichte der Aminogruppen im Polyethylenimin anzunehmen. Darüber hinaus kann zusätzlich die verzweigte Kettenarchitektur für die unvollständige Protonierung der Polyethylenimine verantwortlich sein: Die Verzweigungen führen zu einer noch kompakteren Molekül-

struktur und damit zu einer im Vergleich zu linearem PEI noch höheren Dichte der Aminogruppen. Die stark verzweigte Struktur bewirkt auch, dass mit zunehmendem Protonierungsgrad α nur noch eine begrenzte Expansion des Polyions möglich ist und sich dadurch die geladenen Gruppen schlechter „ausweichen“ können als in linearen Polybasen. So konnte z. B. Borkovec *et al.*²²⁵ an linearem PEI im Gegensatz zur verzweigten Form eine fast quantitative Protonierung ($\alpha > 0.9$) beobachten.

Vergleicht man zunächst die pH-Titrationskurven der beiden Polyethylenimine **84** (■) bzw. **85** (■) miteinander, so fällt auf, dass die Titrationskurve des niedermolekularen Polyethylenimins **84** (■) zu höheren pH-Werten verschoben ist. Hierfür kann man zwei Gründe verantwortlich machen: Die Polyethylenimine **84** bzw. **85** weisen aufgrund ihrer Verzweigungen neben sekundären Aminogruppen auch eine erhöhte Anzahl von primären und tertiären Aminoeinheiten auf (siehe Kapitel 5.2 bzw. 6.2.2). Das niedermolekulare PEI **84** besitzt 44 %, das höhermolekulare PEI **85** 35 % primäre Aminoeinheiten. Der prozentuale Anteil an tertiären Stickstoffatomen ist nahezu gleich (21 % bei **84**, 22 % bei **85**). Da die primären Aminogruppen die größte Basizität aufweisen¹⁷⁶, resultiert daraus eine Abnahme in der Basenstärke der Polyethylenimine in der Reihenfolge **84** > **85**. Der Shift der Titrationskurve von **84** zu höheren pH-Werten lässt sich aber vermutlich nicht nur durch die strukturellen Parameter erklären, sondern hat eine weitere Ursache in der unzureichenden Reinheit von **84**, das lediglich durch Säulenfiltration zu reinigen war. So bewirkt die Anwesenheit von Salz und die damit verbundene höhere Ionenstärke aufgrund der besseren Abschirmung der positiven Ladungen auf der Polymerkette eine leichtere Protonierung verbliebener Aminogruppen und somit einen Shift der Titrationskurve zu höheren pH-Werten. Die Verschiebung der Titrationskurve von Polyethylenimininen zu höheren pH-Werten bei Zugabe von Salz steht im Einklang mit Ergebnissen von van Treslong *et al.*¹⁷⁶.

Die pH-Titrationskurve des ethoxysubstituierten Polyethylenimins **91d** ist gegenüber den Titrationskurven der Polyethylenimine **84** bzw. **85** nochmals zu niedrigeren pH-Werten verschoben. Grund hierfür ist, dass **91d** keine primären, sondern nur sekundäre (15 %) und tertiäre Aminogruppen (85 %) enthält. Dies hat eine geringere Basenstärke des ethoxysubstituierten Polyethylenimins **91d** zur Folge. Ein weiterer Grund für die Verschiebung der Titrationskurve von **91d** zu niedrigeren pH-Werten ist das gegenüber **84** bzw. **85** veränderte Substitutionsmuster der Stickstoffatome. Durch den Einbau von Oligoethoxy-substituenten wird die Basenstärke von **91d** herabgesetzt. Die Absenkung der Basenstärke durch den Einbau von Oligoethoxygruppen korreliert hierbei sehr gut mit der bei niedermolekularen Basen. Während Triethylamin und Ammoniak pK_S -Werte von 10,75²⁴⁷ bzw. 9,25²⁴⁷ aufweisen, sind die pK_S -Werte von Triethanolamin ($pK_S = 7,77^{97}$) und Tris-[2-(2-methoxyethoxy)-ethyl]amin ($pK_S = 7,52^{97}$) deutlich kleiner. Demnach haben sowohl die Kettenarchitektur der Polybase als auch das Substitutionsmuster am Stickstoff einen erheblichen Einfluss auf das Titrationsverhalten der Polyethylenimine.

Im Folgenden wurden die oben beschriebenen Titrationsexperimente bei einer um etwa eine Größenordnung niedrigeren Polybasenkonzentration in wiederum 10 mL wässriger Lösung vorgenommen. So sollte die Konzentrationsabhängigkeit des Säure-Base-Gleichgewichts untersucht werden. Des Weiteren sollte herausgefunden werden, ob sich der Einbau der Oligoethoxysubstituenten in das Polyethylenimin auch bei stark erniedrigter Konzentration auf die Lage des Säure-Base-Gleichgewichts auswirkt. In Abbildung 7.3 sind die Messergebnisse für Lösungen der Polyethylenimine **84** und **85** sowie des substituierten Polyethylenimins **91d** bei Aminkonzentrationen $c_N = 2 \pm 0,2$ mmol/L (**84**) bzw. $c_N = 2,1 \pm 0,2$ mmol/L (**85**, **91d**) und $c_N = 20 \pm 2$ mmol/L (**84**) bzw. $c_N = 21 \pm 2$ mmol/L (**85**, **91d**) dargestellt.

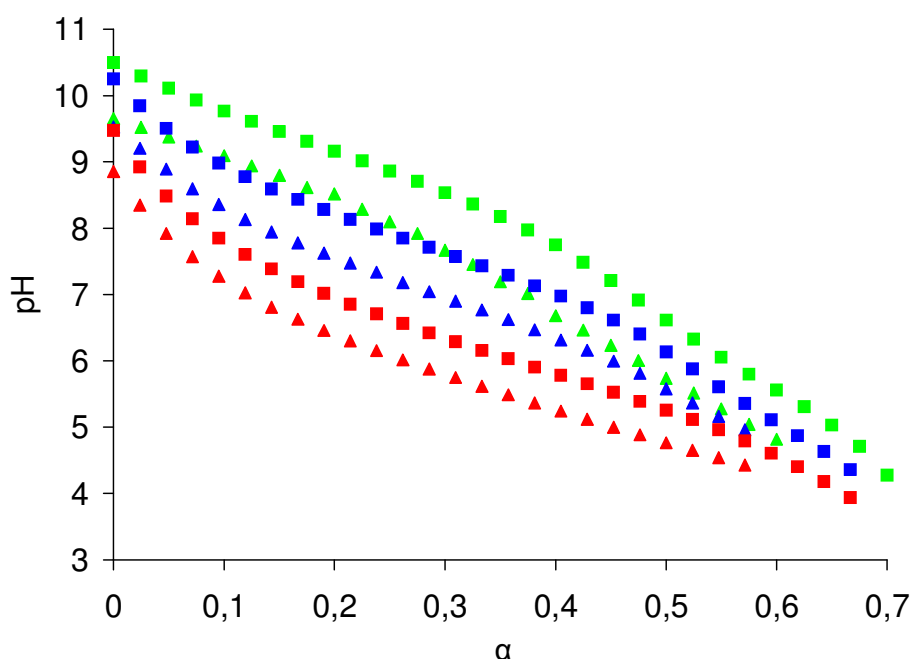


Abbildung 7.3: pH-Wert als Funktion des Protonierungsgrades α für wässrige Lösungen (10 mL) des Polyethylenimins **84** der Aminkonzentration $c_N = 20 \pm 2$ mmol/L (■) bzw. $c_N = 2 \pm 0,2$ mmol/L (▲), des Polyethylenimins **85** (■ bzw. ▲) und des ethoxysubstituierten Polyethylenimins **91d** (■ bzw. ▲) mit jeweils einer Aminokonzentration von $c_N = 21 \pm 2$ mmol/L (Quadrate) bzw. $c_N = 2,1 \pm 0,2$ mmol/L (Dreiecke)

Anhand der Titrationskurven in Abbildung 7.3 wird ersichtlich, dass bei allen drei Polybasen eine Konzentrationsabhängigkeit des Säure-Base-Gleichgewichts beobachtet werden kann. Während bei den Aminkonzentrationen von $c_N = 20$ mmol/L (**84**(■)) bzw. $c_N = 21$ mmol/L (**85**(■), **91d**(■)) ein Protonierungsgrad α von 0,7 bzw. α von 0,67 beobachtet werden kann, ist bei den niedrigen Aminkonzentrationen $c_N = 2$ mmol/L (**84**(▲)) bzw. $c_N = 2,1$ mmol/L (**85**(▲), **91d**(▲)) nur eine Protonierung bis $\alpha = 0,6$ bzw. $\alpha = 0,57$ möglich. Dies kann folgendermaßen erklärt werden: Die Polybasen sind bei verringerter Aminkonzentration noch weniger basisch. Eine geringere Polyelektrolytkonzentration ist gleichbedeutend mit einer geringeren Ionenstärke der Lösung. Dies hat zur Folge, dass die Ladungen auf der Polymerkette weniger stark abgeschirmt sind. Daraus

resultiert ein größeres elektrostatisches Potential auf der Polymerkette, wodurch die Protonierung erschwert wird. In Abbildung 7.3 ist außerdem zu erkennen, dass - analog zu den Titrationskurven mit höherer Aminkonzentration - die Titrationskurve des ethoxysubstituierten Polyethylenimins **91d** gegenüber den Polyethylenimininen **84** und **85** aufgrund der verringerten Basenstärke zu niedrigeren pH-Werten verschoben ist.

Um den oben diskutierten elektrostatischen Effekt für die Polybasen quantifizieren zu können, wird aus den Titrationskurven (Abbildung 7.3) mit Hilfe von Gleichung (7.1) der sogenannte apparente pK -Wert (pK_{app}) als Funktion des Protonierungsgrades α berechnet. Dieser gibt die Basenstärke des Polyamins für jeden Protonierungsgrad α an. Durch Umformen der *Henderson-Hasselbalch*-Gleichung (6.30) erhält man Gleichung (7.1). Sie stellt auf Grund der Tatsache, dass der Protonierungsgrad α nur unter Vernachlässigung der Eigendissoziation des Salzes der schwachen Base mit dem Neutralisationsgrad β gleichgesetzt werden kann, eine Näherung für den Pufferbereich einer Titrationskurve dar (siehe Kapitel 6.2.1).

$$pK_{app} = pH + \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad (7.1)$$

Die berechneten pK_{app} -Werte sind in Abbildung 7.4 gegen den Protonierungsgrad α aufgetragen:

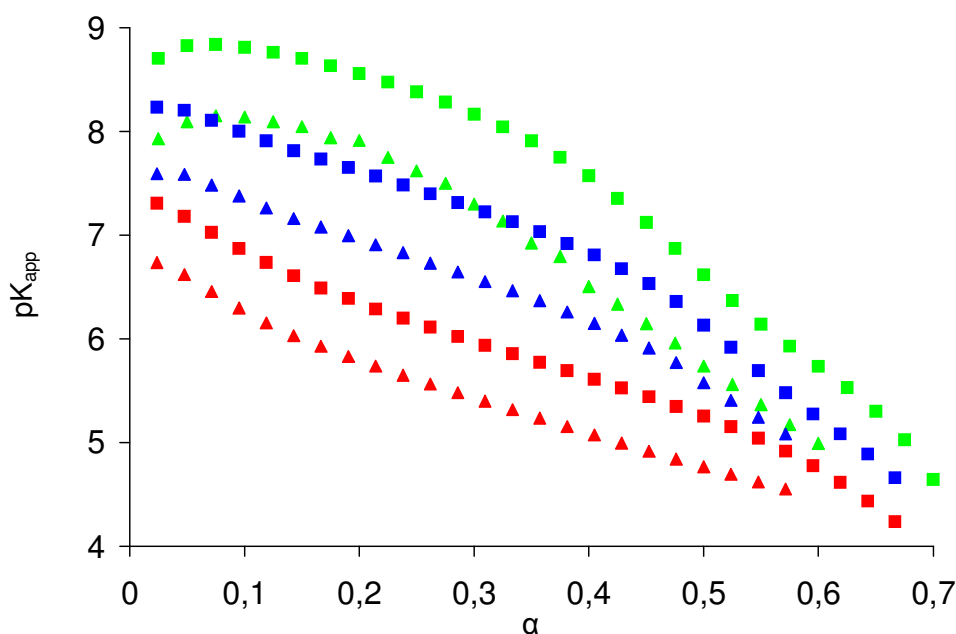


Abbildung 7.4: pK_{app} -Werte als Funktion des Protonierungsgrades α für wässrige Lösungen (10 mL) des Polyethylenimins **84** der Aminkonzentration $c_N = 20 \pm 2$ mmol/L (■) bzw. $c_N = 2 \pm 0,2$ mmol/L (▲), des Polyethylenimins **85** (■ bzw. ▲) und des ethoxysubstituierten Polyethylenimins **91d** (■ bzw. ▲) mit jeweils einer Aminkonzentration von $c_N = 21 \pm 2$ mmol/L (Quadrate) bzw. $c_N = 2,1 \pm 0,2$ mmol/L (Dreiecke)

Alle nachfolgenden Diskussionen beziehen sich für die Aminkonzentrationen von $c_N = 20 \pm 2$ mmol/l bzw. $c_N = 21 \pm 2$ mmol/l nur auf den Bereich von $0,1 < \alpha < 0,6$ und für die Aminkonzentrationen von $c_N = 2 \pm 0,2$ mmol/L bzw. $c_N = 2,1 \pm 0,2$ mmol/L auf den Bereich von $0,1 < \alpha < 0,5$: Die *Hendersson-Hasselbalch*-Gleichung ist nämlich nur im Pufferbereich gültig, so dass die Randbereiche nicht betrachtet werden. In Abbildung 7.4 ist deutlich zu erkennen, dass sich die Titrationskurven der Polyethylenimine **84** (■, ▲) und **85** (■, ▲) in zwei Abschnitte teilen lassen. Bis zu einem Protonierungsgrad von $\alpha \approx 0,4$ (1. Abschnitt) ist ein konstanter Abfall der pK_{app} -Werte mit steigendem Protonierungsgrad α zu beobachten. Bei Protonierungsgraden $\alpha > 0,4$ (2. Abschnitt) kann man einen steileren Abfall der pK_{app} -Werte mit zunehmendem α erkennen. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die primären, sekundären sowie tertiären Aminogruppen der Polyethylenimine **84** bzw. **85** ein, zwei oder drei funktionelle Gruppen als direkte Nachbarn besitzen und daher auch drei unterschiedliche intrinsische pK_0 -Werte aufweisen. Am Anfang der Titration werden bevorzugt die primären Aminoendgruppen ($pK_a \approx 9,5$) protoniert. Der Abfall in der Titrationskurve wird allein vom sich aufbauenden positiven elektrostatischen Potential auf der Polymerkette hervorgerufen. Die Nachbarschaftswechselwirkungen zwischen primären geladenen Gruppen können aufgrund deren großer Abstände innerhalb der Polymerkette als sehr klein betrachtet werden¹⁷⁶. Kommt man in den Bereich höherer Protonierungsgrade, in dem dann bevorzugt die sekundären Aminogruppen ($pK_a \approx 8,5$) protoniert werden, nehmen die Wechselwirkungen zwischen geladenen Nachbarn ständig zu. Durch diese Zunahme der Nachbarschaftswechselwirkungen von Ammoniumgruppen auf der Polymerkette lässt sich der verstärkte Abfall der pK_{app} -Werte (Abbildung 7.4) der Polyethylenimine **84** bzw. **85** bei $\alpha > 0,4$ erklären. Der Abfall bei $\alpha > 0,4$ korreliert sehr gut mit den Ergebnissen aus der NMR-spektroskopischen Untersuchung (Kapitel 5.2), bei der für **84** 44 % und für **85** 35 % primäre Aminogruppen nachgewiesen wurden. Eine Protonierung der tertiären Stickstoffatome ($pK \approx 7,5$), die dann von drei geladenen Gruppen umgeben sind, findet im untersuchten pH-Bereich kaum statt. Die „leichte“ Protonierbarkeit der Stickstoffatome bei niedrigen Protonierungsgraden α sowie deren erschwerte Protonierung bei einer weiteren Erhöhung von α stimmt sehr gut mit literaturbekannten Daten überein. So konnte dieses Phänomen auch an anderen Polyelektrolyten sowie cyclischen Polyaminen festgestellt werden^{176,248}.

Die Titrationskurve des ethoxysubstituierten Polyethylenimins **91d** (■, ▲) lässt sich nicht in zwei Abschnitte gliedern, sondern zeigt einen dem Polyvinylamin (Abbildung 6.7) ähnlichen linearen Abfall der pK_{app} -Werte mit zunehmendem Protonierungsgrad α . Dies kann auf die Vereinheitlichung des Substitutionsmusters der Aminoheiten zurückgeführt werden: Während in den verzweigten Polyethylenimininen **84** und **85** noch primäre, sekundäre und tertiäre Aminogruppen vorhanden sind, weist das ethoxysubstituierte Polyamin **91d** nur ca. 15 % sekundäre, jedoch 85 % tertiäre Aminogruppen auf. Die hohe Anzahl von tertiären Stickstoffatomen impliziert die geringen pK_{app} -Werte und den nahezu

linearen Abfall der pK_{app} -Werte mit zunehmender Protonierung der Stickstoffatome von **91d**.

7.2 Diskussion der Polybase-Eigenschaften

Das Ziel bestand im Folgenden darin, die mittels Potentiometrie experimentell ermittelten Protonierungsgleichgewichte der Polyethylenimine **84**, **85** und **91d** mit theoretisch berechneten Titrationskurven^{176,225,220} zu vergleichen und dadurch besser interpretieren zu können. Hierbei sollten die mit Hilfe der theoretischen Modelle für die einzelnen Polyethylenimine ermittelten Parameter miteinander und mit literaturbekannten Daten anderer schwacher Polybasen verglichen werden. Eine Aufgabe bestand z. B. darin zu evaluieren, in wieweit Wechselwirkungen benachbarter Ammoniumgruppen auf der Polymerkette den Verlauf der Titrationskurve beeinflussen.

Zunächst wurde der Verlauf der apparenten Ionisationskonstante pK_{app} der Polyethylenimine mit der von Mandel vorgeschlagenen Reihenentwicklung (Gleichung (6.35)) angenähert²²². Diese ist im gesamten Bereich der Titrationskurve gültig. Auf einen Fit der Messdaten mit Hilfe der erweiterten *Henderson-Hasselbalch*-Gleichung (6.30) wurde verzichtet, da dieser nur in einem begrenzten Bereich um $\alpha = 0,5$ gelingt. In Abbildung 7.5 sind die mittels der Reihenentwicklung nach Mandel berechneten Fitfunktionen dargestellt und in Tabelle 7.3 die daraus erhaltenen Parameter pK_0 , Φ_1 und Φ_2 wiedergegeben.

Tabelle 7.3: Mit Hilfe der Mandel'schen Reihenentwicklung $pK_{app} = pK_0 + \Phi_1 \cdot \alpha + \Phi_2 \cdot \alpha^2$ erhaltene Parameter für die intrinsische Ionisationskonstante des ungeladenen Polymers pK_0 , die Stärke des elektrostatischen Potentials Φ_1 sowie die Störung der durchschnittlichen Verteilung der ionischen Gruppen auf der Polymerkette Φ_2 von wässrigen Polyethylenimin-Lösungen bekannter Aminokonzentration c_N

Polybase	c_N [mmol/L]	pK_0	Φ_1	Φ_2
84	20	8,16	-1,02	-6,28
84	2	7,63	-2,45	-3,32
85	21	8,84	0,38	-9,18
85	2,1	8,20	-0,37	-8,78
91d	21	7,27	-4,13	-0,20
91d	2,1	6,82	-5,55	2,88

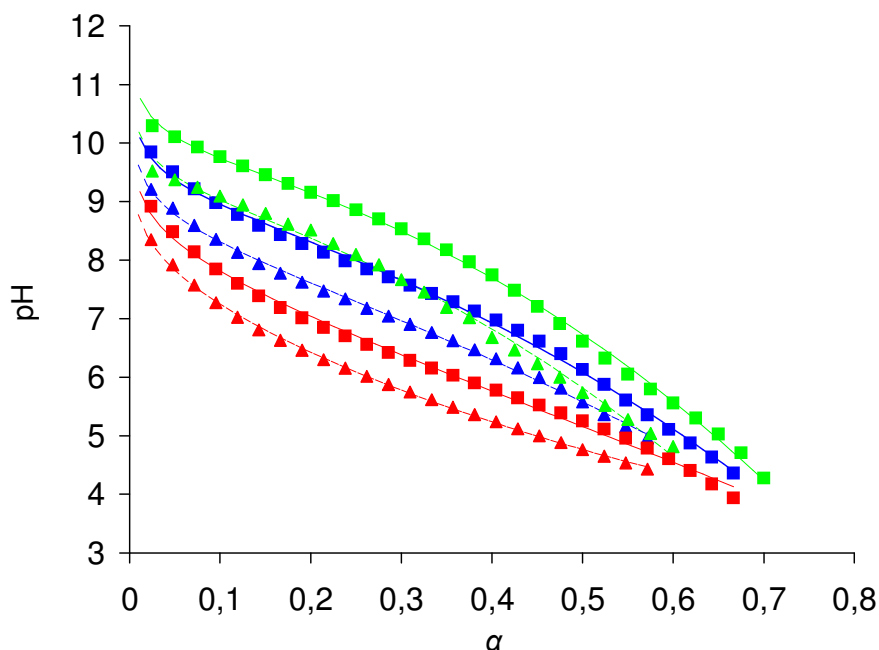


Abbildung 7.5: pH-Werte als Funktion des Protonierungsgrades α für wässrige Lösungen (10 mL) des Polyethylenimins **84** der Aminkonzentration $c_N = 20 \pm 2$ mmol/L (■) bzw. $c_N = 2 \pm 0,2$ mmol/L (▲), des Polyethylenimins **85** (■ bzw. ▲) und des ethoxysubstituierten Polyethylenimins **91d** (■ bzw. ▲) der Aminkonzentration $c_N = 21 \pm 2$ mmol/L (Quadrate) bzw. $c_N = 2,1 \pm 0,2$ mmol/L (Dreiecke). Die durchgezogenen (hohe Konzentrationen) bzw. gestrichelten Linien (niedrige Konzentrationen) entsprechen einer Näherung der Messpunkte mit Hilfe der Reihenentwicklung nach Mandel gemäß Gleichung (6.35)

Hierbei bezeichnet der angepasste Parameter pK_0 die intrinsische Ionisationskonstante des ungeladenen Polymers. Betrachtet man die pK_0 -Werte in Tabelle 7.3, so fällt auf, dass diese vom niedermolekularen PEI **84** über das höhermolekulare PEI **85** zum ethoxy-substituierten PEI **91d** hin abnehmen. Der Abfall der berechneten pK_0 -Werte von **84** zu **91d** korreliert hierbei mit der Abnahme der Basenstärke der Polybasen (siehe Kapitel 7.1). Die Konstante Φ_I gibt die Stärke des elektrostatischen Potentials auf der Polymerkette an. Bei fast allen Messkurven (bis auf **85**; $c_N = 21$ mmol/L) wurde ein negativer Wert für Φ_I ermittelt. Der negative Wert erklärt sich folgendermaßen: Mit zunehmender Protonierung baut sich ein immer größeres elektrostatisches Feld an der Polymerkette auf und führt zu einer immer stärkeren Abstoßung der Protonen. Folglich sinkt der pH bzw. pK -Wert während der Titration, d. h. die Polybasen verhalten sich immer weniger basisch. Im Falle von Polysäuren erhält man aufgrund des sich während der Titration aufbauenden negativen elektrostatischen Feldes am Polyion und der daraus resultierenden verstärkten Anziehung der Protonen positive Werte für Φ_I (pH-Wert steigt im Laufe der Titration)^{246,249}. Innerhalb der sechs tabellierten Parametersätze in Tabelle 7.3 fällt auf, dass Φ_I bei der niedrigeren Aminkonzentration aller drei Polybasen einen größeren Wert zeigt. Dieses Ergebnis ist zu erwarten, da niedrigere Konzentrationen der Lösungen von Polyelektrolyten (niedrigere Ionenstärken) auch ein erhöhtes elektrostatische Potential Φ_I auf der Polymerkette zur Folge haben, da die Ladungen am Polyion weniger stark abgeschirmt werden²²². Vergleicht man aber die Φ_I -Werte der drei Polybasen miteinander, so fällt auf, dass diese

vom **84** über **85** zu **91d** hin stark zunehmen. Dies würde zum Schluss führen, dass das elektrostatische Potential am ethoxysubstituierten Polyethylenimin **91d** - bei analogem Protonierungsgrad α - wesentlich größer ist als am niedermolekularen Polyethylenimin **84**. Außerdem müssten die Titrationskurven von **91d** in Abbildung 7.5 einen wesentlich stärkeren Abfall des pH-Wertes zeigen, als die der beiden Polyethylenimine **84** und **85**. Dies ist aber nicht der Fall (**91d**: $\Delta\text{pH} = 5,8$; **84**: $\Delta\text{pH} = 6,3$). Auch der positive Wert von **85** ($\Phi_1 = 0,38$, $c_N = 21 \text{ mmol/L}$) widerspricht jeglicher physikalischen Theorie, da bei Protonierungsexperimenten an Polybasen ausschließlich negative Werte für Φ_1 erhalten werden müssten (Erklärung für negative Werte: siehe vorherige Seite). Die großen Diskrepanzen zwischen Experiment und Theorie können nur dadurch erklärt werden, dass das verwendete Modell auf stark vereinfachten Annahmen beruht. *Manning* berücksichtigt lediglich das sich während der Titration verändernde elektrostatische Potential (Ionenstärke) am Polyelektrolyten. Der Einfluss der Gegenionenkonensation, Wechselwirkungen der nächsten geladenen Nachbarn auf der Polymerkette oder eine nicht statistische Verteilung von geladenen und ungeladenen Gruppen werden nicht berücksichtigt. Auch spielen Konformationsänderungen während der Titration oder die unterschiedliche Kettenarchitektur der Polymere bei den Annahmen von *Mandel* keine Rolle. Diese zusätzlichen Faktoren scheinen aber auf den Verlauf der pH-Titrationskurve der Polyethylenimine einen mitentscheidenden Einfluss zu haben, da die erhaltenen Φ_1 -Werte, vor allem für die Polyethylenimine **84** bzw. **85**, sehr stark von den erwarteten Werten abweichen. *Mandel* war es vermutlich nur deshalb möglich, die experimentelle Abhängigkeit der pK-Werte von α mittels eines Polynoms 2. Ordnung wiederzugeben, da die untersuchte Polyacrylsäure ein wenig komplexes System darstellt, das z. B. kaum Verzweigungen aufweist²²². P. Wittmeyer⁹⁷ erreichte an kettensteifen PPP-Polyelektrolyten hoher und niedriger Ladungsdichte ebenfalls eine gute Korrelation mit dem vereinfachten Modell nach *Mandel*. Der Betrag von Φ_1 stieg bei geringerer Konzentration der Polybasen als auch bei höherer Dichte der ionisierbaren Gruppen. Dies kann ebenfalls darauf zurückgeführt werden, dass kettensteife Polymere eine wesentlich geringe Komplexität aufweisen, als die flexiblen und verzweigten Polyethylenimine. Auch ist aufgrund der geringeren Ladungsdichten an diesen Systemen die Gegenionenkonensation und damit der Einfluss dieses Parameters auf das potentiometrische Verhalten der kettensteifen Polyelektrolyte geringer. Van Treslong *et al.*¹⁷⁶, die ebenfalls Titrationskurven von Polyethylenimininen mittels der Mandel'schen Reihenentwicklung untersuchten, konnten nur dann eine befriedigende Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen erzielen, d. h. eine Zunahme von Φ_1 bei kleineren Aminkonzentrationen und hohe Φ_1 -Werte (bei $c_N = 6,9 \text{ mmol/L}$ $\Phi_1 = -5,3$; bei $c_N = 21,1 \text{ mmol/L}$ $\Phi_1 = -4,3$), wenn lediglich der erste Bereich der Titrationskurve ($\alpha < 0,3$) angefitet wurde. Danach tritt in der Titrationskurve ein charakteristischer „Knick“ auf (siehe Abbildung 7.5: **84** (■, ▲) und **85** (■, ▲) bei $\alpha \approx 0,3-0,4$), der in der Literatur durch eine Zunahme der Wechselwir-

kungen von benachbarten, ionisierten Gruppen erklärt wird²¹⁹. Einer der Gründe für die signifikanten Abweichungen zwischen Theorie und Experiment könnte deshalb sein, dass spezifische Wechselwirkungen von geladenen Gruppen entlang der Polymerkette, die beim Mandel'schen Ansatz nicht berücksichtigt werden, eine entscheidende Rolle spielen.

Deshalb wurde im Folgenden auf das theoretische Modell nach *Ising*²¹⁴ (Kapitel 6.2.2) zurückgegriffen, welches auf einer statistischen Betrachtung der repulsiven Wechselwirkungen von geladenen Gruppen mit den nächsten Nachbarn gleicher Ladung auf der Polymerkette beruht. Mit Hilfe dieses *Ising*-Modells sollte zum einen herausgefunden werden, ob Wechselwirkungen benachbarter Ammoniumgruppen das Titrationsverhalten der beiden Polyethylenimine **84** bzw. **85** wirklich stärker beeinflussen als im ethoxy-substituierten Polyethylenimin **91d** und zum anderen wie stark die Wechselwirkungen der nächsten Nachbarn auf der Polymerkette sind. In Abbildung 7.6 sind die mittels des *Ising*-Modells an die Titrationsdaten der Polyethylenimine **84**, **85** bzw. **91d** angenäherten Kurven dargestellt sowie die daraus erhaltenen Parameter pK und A in Tabelle 7.4 wiedergegeben.

Tabelle 7.4: Mit Hilfe des *Ising*-Modells erhaltene pK -Werte und Nächste-Nachbarschafts-Wechselwirkungskonstanten A von wässrigen Polyethylenimin-Lösungen bekannter Aminokonzentration c_N

Polybase	c_N [mmol/L]	pK	A
84	20	8,7	100
84	2	8	70
85	21	8,2	100
85	2,1	7,5	50
91d	21	7,4	70
91d	2,1	6,7	40

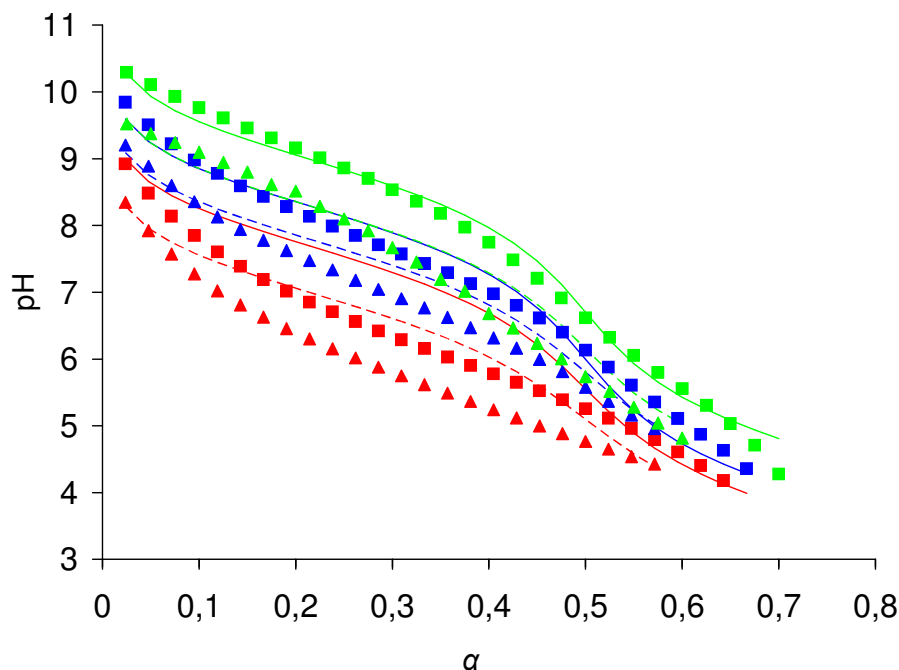


Abbildung 7.6: pH-Werte als Funktion des Protonierungsgrades α für wässrige Lösungen (10 mL) des Polyethylenimins **84** der Aminkonzentration $c_N = 20 \pm 2$ mmol/L (■) bzw. $c_N = 2 \pm 0,2$ mmol/L (▲), des Polyethylenimins **85** (■ bzw. ▲) und des ethoxysubstituierten Polyethylenimins **91d** (■ bzw. ▲) der Aminkonzentration $c_N = 21 \pm 2$ mmol/L (Quadrate) bzw. $c_N = 2,1 \pm 0,2$ mmol/L (Dreiecke). Die durchgezogenen (hohe Konzentrationen) bzw. gestrichelten Linien (niedrige Konzentrationen) entsprechen den mit Hilfe des *Ising*-Modells berechneten theoretischen Titrationskurven der Polybasen

Hierbei bezeichnet pK den negativen dekadischen Logarithmus der intrinsischen Ionisationskonstante K einer monomeren, ionisierbaren Gruppe. Der Parameter A gibt die Wechselwirkungsenergie aller benachbarten Ammoniumgruppen auf der Polymerkette an. Ein großer Wechselwirkungsparameter A impliziert aufgrund der steigenden Ladungsdichte (hohe Anzahl an benachbarten Ammoniumgruppen) auf der Polymerkette einen steilen Abfall in der pH-Titrationskurve der Polybase und daraus folgend eine niedrige Pufferkapazität (siehe Gleichung 6.38).

In Abbildung 7.6 wird deutlich sichtbar, dass die Titrationskurven der beiden verzweigten Polyethylenimine **84** und **85** relativ gut mit dem *Ising*-Modell angenähert werden können. Die gute Übereinstimmung ist darauf zurückzuführen, dass Wechselwirkungen zwischen benachbarten geladenen Gruppen auf der Polymerkette die pH-Titrationskurve der beiden Polybasen **84** (■, ▲) und **85** (■, ▲) in erheblichem Maß beeinflussen. Während am Anfang der pH-Titration ($\alpha \leq 0,4$) die Anzahl von ionisierten benachbarten Gruppen noch sehr klein zu sein scheint (Abbildung 7.6: pH-Wert fällt nur langsam mit steigendem α), nehmen bei zunehmend größeren Protonierungsgraden α die Nachbarwechselwirkungen sehr stark zu (Abbildung 7.6: starker Abfall der pH-Werte mit steigendem α ab pH > 4). Diese Beobachtung stimmt annähernd mit dem theoretischen Modell überein, welches annimmt, dass es aufgrund der starken elektrostatischen Wechselwirkungen zu einer enthalpischen Begünstigung des Protonierungszustandes $\alpha = 0,5$ kommt. Die ionisierbaren

Gruppen auf der Polymerkette liegen dann alternierend protoniert und deprotoniert vor. Vergleicht man den ermittelten Wechselwirkungsparameter A für die Polyethylenimine **84** bzw. **85** mit literaturbekannten Daten, so liegt dieser mit Werten im Bereich von $A = 100$ (siehe Tabelle 7.4) etwas unterhalb dem des Ethylendiamins ($A = 160$)¹⁷⁶, jedoch erheblich über dem Wechselwirkungsparameter des Butylendiamins ($A = 4$)¹⁷⁶. Dies impliziert, dass benachbarte geladene Gruppen auf der Polyethylenimin-Kette sehr dicht angeordnet sind und sich dadurch stark beeinflussen. Aus Abbildung 7.6 ist weiter zu entnehmen, dass aufgrund der großen Abweichung der experimentellen Werte des ethoxysubstituierten Polyethylenimins **91d** (■, ▲) von der nach *Ising* berechneten Kurve (—, ---) Wechselwirkungen benachbarter Ammoniumgruppen auf der Polymerkette nur eine untergeordnete Rolle zu spielen scheinen. Die Differenzen zwischen Experiment und Theorie könnten z. B. dadurch erklärt werden, dass die Oligoethoxy-Substituenten an den Ammoniumgruppen die positiven Ladungen abschirmen. Die Folge davon wäre eine verkleinerte Wechselwirkungsenergie A zwischen benachbarten ionischen Gruppen auf der Polymerkette, da durch die Abschirmung deren elektrostatisches Potential herabgesetzt wird. Diese Vermutung muss jedoch mit aller Vorsicht betrachtet werden. Durch die Einführung der Oligoethylenoxid-Substituenden scheinen vielmehr weitere Effekte zum Tragen zu kommen, deren Ursache nach heutigem Stand des Wissens noch nicht genau verstanden ist. Betrachtet man sich die sechs tabellierten Parametersätze in Tabelle 7.4 genauer, so fällt auf, dass der Wechselwirkungsparameter A bei der niedrigeren Aminkonzentration aller drei Polybasen einen kleineren Wert zeigt. Aus physikalischer Sicht müssten bei einer kleineren Polyelektrolytkonzentration die ermittelten Werte für A aber alle ansteigen. Der erwartete Anstieg von A erklärt sich physikalisch wie folgt: Die Polybasen sind bei verringerter Aminkonzentration weniger basisch. Die geringere Polyelektrolytkonzentration ist gleichbedeutend mit einer geringeren Ionenstärke der Lösung. Dies hat zur Folge, dass die Ladungen auf der Polymerkette weniger stark abgeschirmt sind. Daraus resultiert ein größeres elektrostatisches Potential auf der Polymerkette und daraus folgend eine verstärkte Wechselwirkung von geladenen benachbarten Ammoniumgruppen. Diese erheblichen Diskrepanzen zwischen Experiment und dem Modell von *Ising* können – analog der Reihenentwicklung nach Mandel – nur auf die stark vereinfachten Annahmen bei der Berechnung der pK -Abhängigkeit der Titrationskurve der Polybase von deren Protonierungsgrad α zurückgeführt werden. Das *Ising*-Modell beruht lediglich auf einer statistischen Berechnung der Wechselwirkungen benachbarter geladener Gruppen auf der Polymerkette. Die Vielzahl weiterer Wechselwirkungen, die ebenfalls das Titrationsverhalten von Polybasen in erheblichem Maße bestimmen können, werden nicht berücksichtigt. Neben einer Reihe von elektrostatischen Wechselwirkungen wie z. B. der Gegenionenkondensation beeinflussen weitere Faktoren die Säure-Base-Eigenschaften der Polyelektrolyte. Zum Beispiel können Wasserstoffbrückenbindungen zwischen geladenen und ungeladenen Gruppen auf der Kette sowie

zwischen geladenen Gruppen und Lösungsmittelmolekülen das potentiometrische Verhalten der Polybasen erheblich beeinflussen^{250,251,252}.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die Reihenentwicklung nach *Mandel* die experimentellen Daten des ethoxysubstituierten Polyethylenimins **91d** gut wiedergibt. Das heißt, der Abfall des pH-Wertes mit steigendem α ergibt sich primär aus der Zunahme des elektrostatischen Potentials auf der Polymerkette mit steigendem Protonierungsgrad α . Das *Ising*-Modell korreliert hingegen sehr viel besser mit den pH-Titrationskurven der Polyethylenimine **84** und **85**. Dies zeigt, dass bei **84** bzw. **85** die Wechselwirkungen zwischen geladenen Nachbarn auf der Kette einen erheblichen größeren Einfluss auf deren Titrationsverhalten haben als bei **91d**. Um jedoch die pH-Experimente und damit auch die auftretenden Diskrepanzen mit den vereinfachten Modellen besser erklären zu können, müssen noch weitere Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Ein wichtiger Baustein stellt sicherlich die Gegenionenkondensation an den Polybasen dar. Nur bei einer genauen Kenntnis der Gegenionenkondensation in Abhängigkeit von der Ionenstärke der Lösung könnte eine detailliertere Interpretation deren pH-Titrationskurven erfolgen.

Um jedoch Aussagen bezüglich der Gegenionenkondensation machen zu können, muss auf andere Messmethoden zurückgegriffen werden. So sollte es möglich sein, eine separate Bestimmung der Gegenionenkondensation mit Hilfe einer ionenselektiven Elektrode, der Dampfdruck- sowie der Membranosmometrie (Kapitel 7.3 bis 7.5) zu erreichen.

7.3 Untersuchungen zur Gegenionenaktivität mittels ionenselektiver Bromid-Elektroden

Zur potentiometrischen Ermittlung der Gegenionenkonkondensation am ethoxysubstituierten Polyethylenimin **91d** als Funktion der Ladungsdichte wurde eine ionenselektive Elektrode verwendet. Dieses Verfahren stellt eine gute Möglichkeit dar, die Aktivität von mobilen Gegenionen in Lösung zu bestimmen. Aus der pH-Titration (Kapitel 7.1) war der Protonierungsgrad α von **91d** als Funktion des pH-Wertes bekannt. Er kann direkt mit der Ladungsdichte korreliert werden, wenn von einer statistischen Ladungsverteilung ausgegangen wird.

Für die folgenden Experimente wurde eine Einstabmesskette eingesetzt, die aus einer ionenselektiven Bromid-Elektrode und einer Ag/AgCl-Referenzelektrode bestand. Das elektrochemische Potential, welches sich zwischen der ionenselektiven Elektrode und der Referenzelektrode aufbaut, stellt somit ein Maß für die Aktivität der Gegenionen dar (Gleichung (6.42), Kapitel 6.3.2).

In Analogie zu den pH-Titrationsen in Kapitel 7.1 wurden dann mit **91d** Protonierungsexperimente, nun allerdings mit HBr, durchgeführt. Hierzu wurden der wässrigen Stammlösung von **91d** ($c_N = 21 \pm 2$ mmol/L) 10 mL entnommen und diese zunächst mit 50 μL 1 M Natronlauge versetzt, um eine vollständige Deprotonierung der Aminofunktionalitäten sicherzustellen. Danach erfolgte mittels eines automatischen Dosimeters die schrittweise Zugabe von jeweils 5 μL 1 M HBr in einem Abstand von jeweils zwei Minuten. Der Verlauf des pH-Wertes wurde zunächst mit einer pH-Glaselektrode aufgezeichnet. Hierbei wurde festgestellt, dass die Titration mit HBr anstelle von HCl innerhalb einer Fehlergrenze von 0,2 pH-Einheiten die gleiche Titrationskurve lieferte. Durch Kalibrierung auf die beiden Wendepunkte bei $\alpha = 0$ und $\alpha = 0,67$ konnte das zudosierte Volumen an Bromwasserstoffsäure mit dem Protonierungsgrad α korreliert werden. Danach wurde das gleiche Experiment mit der ionenselektiven Bromid-Elektrode durchgeführt, wobei es nun möglich ist, die Aktivität der Bromid-Gegenionen als Funktion von α zu bestimmen. Die gemessene Potentialdifferenz E zwischen Bromid- und Referenzelektrode wurde während der gesamten Messung mit einem Computer erfasst. Nach dem Erreichen des maximalen Protonierungsgrades von $\alpha = 0,67$ wurde **91d** durch schrittweise Zugabe einer äquivalenten Menge an 1 M NaOH wieder deprotoniert. Die Deprotonierung mit NaOH wurde durchgeführt, da bei der Rücktitration die zuvor kondensierten Gegenionen wieder freigesetzt werden. Dies erlaubt eine interne Kontrolle der vorangegangenen Messung. In Abbildung 7.7 ist der Verlauf der Potentialdifferenz E zwischen Bromid- und Referenzelektrode dargestellt, der mit zunehmendem Protonierungsgrad α von **91d** gemessen wurde.

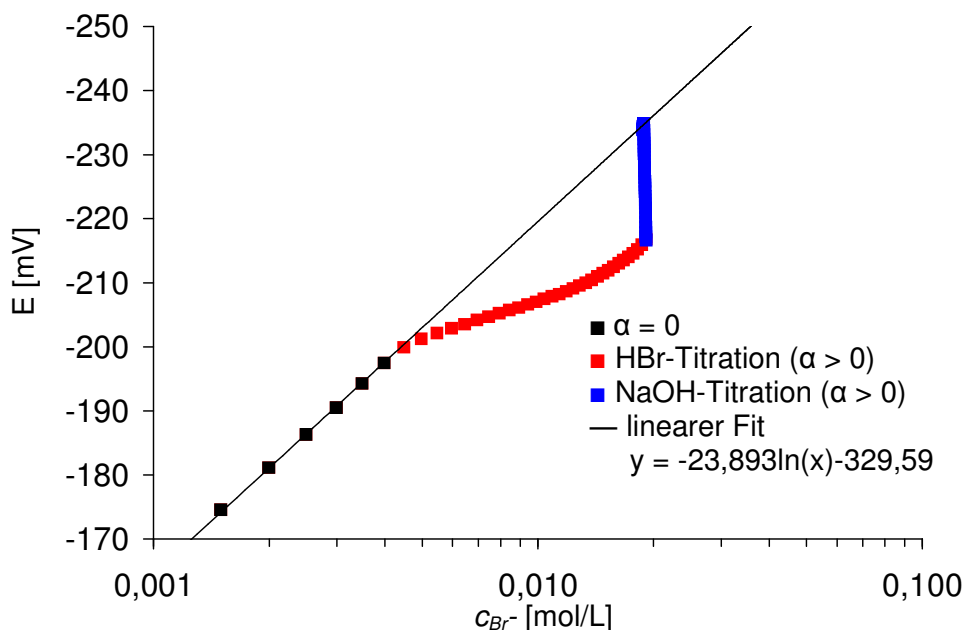


Abbildung 7.7: Gemessene Potentialdifferenz E zwischen Bromid- und Referenzelektrode einer wässrigen Lösung von **91d** ($c_N = 21 \pm 2$ mmol/L) bei der Titration mit 1 M HBr (■) und Rücktitration mit 1 M NaOH (■), aufgetragen gegen die Bromidionenkonzentration c_{Br^-}

Die schwarzen Messpunkte symbolisieren die Neutralisation der zu Beginn zugegebenen Natronlauge. Erst mit den roten Messpunkten setzt die Protonierung der Polybase **91d** ein. Es ist deutlich zu erkennen, dass die roten Messwerte eine starke Abweichung von der Linearität (—) zeigen: Einem lineareren Anstieg der gemessenen Potentialdifferenz E während der Protonierung mit HBr würde man für einen Polyelektrolyten erwarten, der keine Gegenionenkonsolidation aufweist, da dann alle zugegebenen Bromid-Ionen auch zur gemessenen Potentialdifferenz E beitragen. Die Abweichung vom linearen Kurvenverlauf ist somit die direkte Konsequenz einer stattfindenden Kondensation der Gegenionen: Einige Bromid-Ionen kondensieren am Polyelektrolyten und tragen nicht mehr zur gemessenen Potentialdifferenz bei. Je größer die Differenz zwischen dem linearen (schwarze Gerade) und dem gemessenen Anstieg der Potentialdifferenz (rote Messpunkte) ist, desto mehr Bromid-Ionen kondensieren am Polyelektrolyten. Aufgrund der starken Abweichung der roten Messkurve von der Regressionsgerade ((—), Abbildung 7.7) kann angenommen werden, dass bereits zu Beginn der Protonierung bis zu einer Bromidkonzentration von $c_{Br^-} \approx 0,015$ mol/L ein sehr hoher Anteil der Bromid-Ionen am Polyethylenimin **91d** kondensiert. Mit steigendem Protonierungsgrad α und damit wachsender Ladungsdichte steigt die gemessene Potentialdifferenz E nur noch unwesentlich. Folglich nimmt auch die Gegenionenkonsolidation an **91d** nicht mehr erheblich zu. Ab einer Bromidkonzentration c_{Br^-} von ungefähr 0,02 mol/L ist der maximal mögliche Protonierungsgrad $\alpha = 0,67$ erreicht. Es findet keine weitere Protonierung am Polyethylenimin statt. Eine erneute Zugabe von HBr erhöht die Ladungsdichte am Polyelektrolyten nicht mehr. Auf Grund

dessen kann für eine Bromidkonzentration von $c_{Br^-} > 0,02$ mol/L wieder eine nahezu lineare Steigung der gemessenen Potentialdifferenz E beobachtet werden.

Nachdem am Polyethylenimin **91d** der maximale Protonierungsgrad $\alpha = 0,67$ erreicht war, erfolgte die schrittweise Zugabe von 1 M NaOH (■). Hierbei ist der Einfluss auf die Aktivität der Gegenionen deutlich messbar: Die blauen Messpunkte in Abbildung 7.7 zeigen eine ansteigende Potentialdifferenz bei fortlaufender Deprotonierung mit Natronlauge, d. h. die am Polyelektrolyt kondensierten Bromid-Gegenionen werden durch die Zugabe von NaOH wieder frei. Dieser Anstieg findet bis zum Erreichen der schwarzen Regressionsgeraden statt. Die tatsächliche Bromidkonzentration c_{Br^-} bleibt während der gesamten Deprotonierung nahezu konstant. Eine minimale Erniedrigung ergibt sich hierbei nur aus der geringen Volumenzunahme im Laufe der Titration.

Um eine quantitative Aussage über die Gegenionenkondensation am ethoxysubstituierten Polyethylenimin **91d** treffen zu können, musste eine interne Kalibration der gemessenen Potentialdifferenz mit der Konzentration der Bromid-Ionen vorgenommen werden. Hierbei wurde auf eine von P. Wittmeyer⁹⁷ entwickelte Methode zurückgegriffen, die am kettensteifen PPP-Polymer **71** erfolgreich angewandt wurde. Der lineare Anstieg der Potentialdifferenz der schwarzen Messpunkte (Abbildung 7.7) - inklusive der nach der vollständigen Deprotonierung gemessenen Spannung von $E = -235$ mV - zeigt das gute Arbeiten im linearen Bereich der Elektrode während der gesamten Messzeit. Die lineare Regression durch diese Messpunkte diente im Folgenden als interne Kalibration. Mit Hilfe der Regressionsgeraden kann nun zu jeder gemessenen Spannung E die sogenannte apparente Bromidkonzentration c_{app} berechnet werden. Aus dem horizontalen Abstand jedes Messpunktes von der Regressionsgeraden ($c_{Br^-} - c_{app}$) erhält man die Konzentration der kondensierten Gegenionen. Der Quotient c_{app}/c_{Br^-} stellt für verdünnte Lösungen gemäß Gleichung (6.44) den Aktivitätskoeffizienten der Bromidkonzentration $\gamma_{Br^-}^*$ dar. Er steht analog dem osmotischen Koeffizienten für den Anteil an nicht kondensierten, aktiven Gegenionen. In Abbildung 7.8 ist der Aktivitätskoeffizient $\gamma_{Br^-}^*$ für die Titration mit HBr (■) als auch für die Deprotonierungstitration mit NaOH (■) gegen den Protonierungsgrad α aufgetragen.

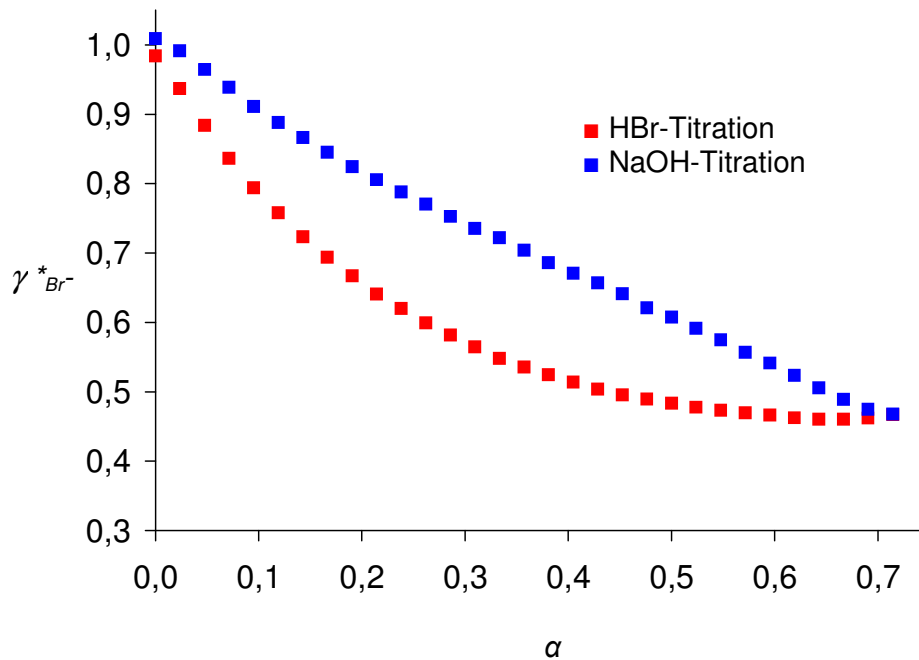


Abbildung 7.8: Aktivitätskoeffizient der Bromid-Ionen $\gamma^*_{Br^-}$ des Polyelektrolyten **91d**, aufgetragen gegen den Protonierungsgrad α

Es ist erkennbar, dass der Anteil der freien, nicht kondensierten Bromid-Gegenionen zwischen $\alpha = 0$ und $\alpha = 0,67$ von $\gamma^*_{Br^-} \approx 1$ auf $\gamma^*_{Br^-} \approx 0,50$ abfällt. Der Abfall von $\gamma^*_{Br^-}$ lässt sich dadurch erklären, dass durch die zunehmende Ladungsdichte auf der Polymerkette mit fortlaufender HBr-Zugabe der Anteil an kondensierten Gegenionen ständig steigt. Bei weiterer Zugabe von HBr bleibt der Aktivitätskoeffizient der Bromid-Ionen nahezu konstant, d. h. dass keine Gegenionenkondensation mehr stattfindet. Des Weiteren kann man im ersten Drittel der HBr-Zugabe einen sehr starken Abfall des Aktivitätskoeffizienten erkennen. Dieser sinkt von $\gamma^*_{Br^-} \approx 1$ bei $\alpha = 0$ auf $\gamma^*_{Br^-} \approx 0,65$ bei $\alpha \approx 0,2$. Bei weiterer Säurezugabe beobachtet man einen „Knick“ in der Titrationskurve, d. h. der Aktivitätskoeffizient der Bromid-Ionen fällt während der letzten zwei Drittel der Titration ($\alpha = 0,2$ bis $0,67$) nur noch sehr langsam ab. Dieser sinkt hierbei von $\gamma^*_{Br^-} \approx 0,65$ auf $\gamma^*_{Br^-} \approx 0,50$. Der starke Abfall des Aktivitätskoeffizienten $\gamma^*_{Br^-}$ im ersten Drittel der Titration im Vergleich zu dessen wesentlich schwächeren Abfall während der letzten zwei Drittel der HBr-Zugabe kann nur so interpretiert werden, dass in diesem Bereich ($\alpha \leq 0,2$) ein verhältnismäßig größerer Anteil der zugegebenen Bromid-Ionen am Polyelektrolyten kondensiert als ab Protonierungsgraden $\alpha \geq 0,2$. Dies könnte folgendermaßen erklärt werden: Prinzipiell steigt mit zunehmendem Protonierungsgrad α auch das elektrostatische Potential auf der Polymerkette ständig an. Für den außergewöhnlich starken Anstieg des Potentials und der daraus resultierenden hohen Gegenionenkondensation könnte die verzweigte Kettenarchitektur von **91d** verantwortlich sein. Die Verzweigungen führen zu einer sehr kompakten Struktur von **91d** und damit zu sehr hohen lokalen Ladungsdichten

bei bereits kleinen Protonierungsgraden ($\alpha \leq 0,2$)¹⁷⁶. Außerdem wird aus den NMR-spektroskopischen Untersuchungen (Kapitel 5.2) ersichtlich, dass nur 85 % der Aminofunktionalitäten am Polyethylenimin **91d** eine Oligoethoxyeinheit tragen, d. h. dass 15 % aller Aminogruppen sekundär sind. Vermutlich werden diese sekundären Stickstoffatome am Anfang der Titration bevorzugt protoniert²¹⁹, da sie zum einen eine größere Basizität als die tertiären, oligoethoxysubstituierten Stickstoffatome und zum anderen eine geringere sterische Abschirmung aufweisen. Dieser geringe Anteil an sekundären Gruppen in **91d** könnte neben der verzweigten Kettenarchitektur dafür verantwortlich sein, dass die Gegenionencondensation trotz der Anwesenheit von sterisch anspruchsvollen Oligoethylenoxid-Substituenten zu Beginn der Titration sehr groß ist. Bei Protonierungsgraden $\alpha \geq 0,2$ werden dann bevorzugt die mit Oligoethylenoxid-Substituenten versehenen tertiären Stickstoffatome protoniert²¹⁹. Mit fortschreitender Protonierung steigt auf der Polymerkette das elektrostatische Potential zwar weiter an, aber nur noch im geringeren Maße als bei $\alpha < 0,2$. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Oligoethoxy-substituenten die positiven Ladungen an den Ammoniumgruppen abschirmen und damit die elektrostatischen Wechselwirkungen mit den Gegenionen abgeschwächt werden. Die Folge daraus ist die in der Titrationskurve in Abbildung 7.8 bei $\alpha \geq 0,2$ beobachtete verminderte Gegenionencondensation. Jedoch sollte diese Argumentation mit Vorsicht betrachtet werden, da vermutlich durch die Einführung der Oligoethylenoxid-Substituenten Effekte auftreten, welche nach heutigem Stand des Wissens noch nicht vollkommen verstanden sind.

Bei der anschließenden Titration mit NaOH (■) werden die Gegenionen sukzessive wieder frei, wobei $\gamma^*_{Br^-}$ während der Rücktitration für gleiche α deutlich größer ist als während der Titration mit HBr (■). Der Abstand $\Delta\gamma^*_{Br^-}$ zwischen den beiden Kurven beträgt maximal $\Delta\gamma^*_{Br^-} \approx 0,15$. Diese Differenz kann auf die unterschiedliche Konzentration von Natriumbromid (Ionenstärke) im Laufe der Titration zurückgeführt werden. Während der gesamten HBr-Zugabe bleibt die Stoffmenge an Natriumbromid konstant. Diese ergibt sich aus der Neutralisation der anfänglich zugesetzten Natronlauge (schwarze Messpunkte in Abbildung 7.7). Bei der abschließenden Deprotonierungstitration mit NaOH entsteht durch jedes zugesetzte Äquivalent an Natronlauge eine entsprechende zusätzliche Menge an Natriumbromid.

Die Veränderung der Natriumbromidkonzentration im Laufe der Titration muss bei der Interpretation der Gegenionencondensation am Polyethylenimin **91d** somit genauer berücksichtigt werden. Aus der Literatur ist die sogenannte „Additivitätsregel“ bekannt: Sie wird sowohl bei potentiometrischen Aktivitätsuntersuchungen^{232,253,254} als auch bei osmotrischen Messungen^{1,208,197,209,255} an natürlichen sowie synthetischen Polyelektrolyten angewandt. Hierbei ergibt sich der osmotische Druck einer Polyelektrolyt-Salz-Lösung aus der Summe des osmotischen Drucks des Polyelektrolyten inklusive seiner Gegenionen und dem osmotischen Druck des niedermolekularen Salzes (Gleichung

(6.24)). Analog lässt sich dies auf die Aktivität der Bromid-Ionen (Gleichung (6.25) und (6.44)) anwenden. Hierbei kann der Aktivitätskoeffizient $\gamma_{Br^-}^*$ sämtlicher Bromid-Ionen in den Aktivitätskoeffizienten der Gegenionen des Polyelektrolyten γ_P und in den Aktivitätskoeffizienten γ_{NaBr} der Bromid-Ionen des Fremdsalzes aufgeteilt werden. Damit errechnet sich der Anteil der nicht kondensierten Bromid-Gegenionen $\gamma_{Br^-}^*$ durch folgende Gleichung:

$$\gamma_{Br^-}^* = \frac{c_{app}}{c_{Br^-}} \approx \frac{a_{Br^-}}{c_{Br^-}} = \frac{\alpha \cdot c_N \cdot \gamma_P + c_{NaBr} \cdot \gamma_{NaBr}}{\alpha \cdot c_N + c_{NaBr}} \quad (7.2)$$

Durch Auflösung der Gleichung (7.2) nach γ_P lässt sich der Aktivitätskoeffizient der Gegenionen für alle Messpunkte berechnen. Hierfür wurde die zu jedem Zeitpunkt der Titration berechenbare Fremdsalzkonzentration c_{NaBr} , die experimentell bestimmten Aktivitätskoeffizienten $\gamma_{Br^-}^*$ sowie der Aktivitätskoeffizient der Bromid-Ionen des Fremdsalzes $\gamma_{NaBr} = 1$ eingesetzt. In Abbildung 7.9 ist der berechnete Aktivitätskoeffizient der Gegenionen des Polyelektrolyten γ_P gegen den Protonierungsgrad α aufgetragen.

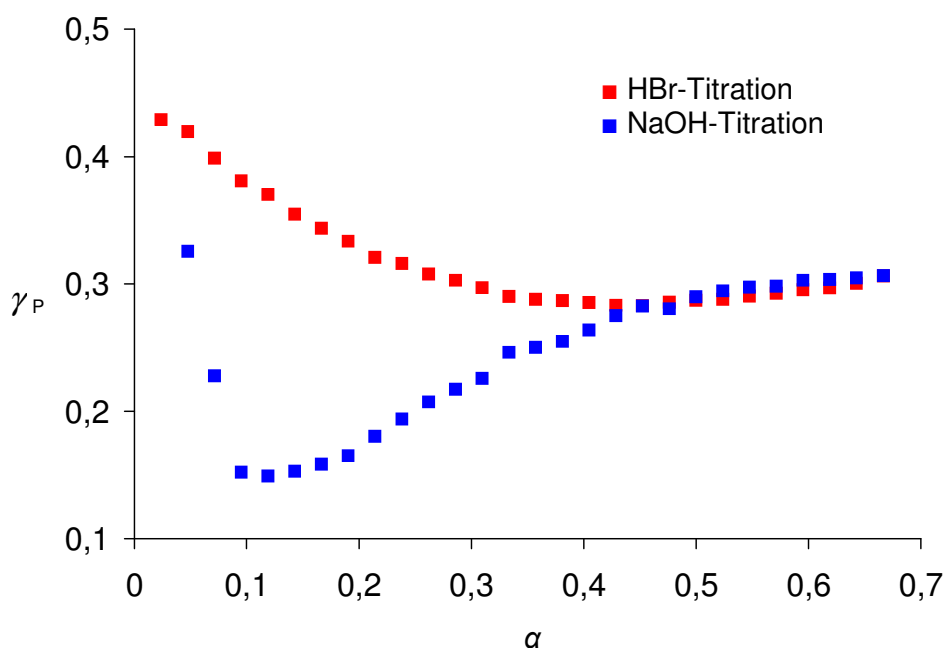


Abbildung 7.9: Aktivitätskoeffizient γ_P der Bromid-Gegenionen des Polyelektrolyten **91d**, aufgetragen gegen den Protonierungsgrad α

In Abbildung 7.9 kann man den ohne Einfluss des Fremdsalzes berechneten Verlauf des Aktivitätskoeffizienten der Gegenionen γ_P der HBr- und der NaOH-Titration verfolgen. Dieser lässt sich nun direkt mit osmotischen Koeffizienten aus fremdsalzfreien Systemen vergleichen. Für die HBr-Titration beobachtet man einen nahezu analogen Kurvenverlauf gegenüber dem „fremdsalzhaltigen“ System in Abbildung 7.8. Der Aktivitätskoeffizient

sinkt im Bereich bis $\alpha \approx 0,2$ auf $\gamma_P \approx 0,33$ stark ab. Im weiteren Verlauf der Titration zwischen $0,2 < \alpha < 0,67$ fällt er hingegen nur noch um $\Delta\gamma_P \approx 0,03$ auf $\gamma_P \approx 0,3$. Betrachtet man sich die „bereinigte“ NaOH-Titrationskurve, so stimmen die Werte im Bereich zwischen $\alpha \approx 0,5$ und $\alpha \approx 0,67$ sehr gut mit der HBr-Titrationskurve überein. Die maximale Differenz zwischen den beiden Kurven beträgt $\Delta\gamma_P = 0,01$. Ab dem Protonierungsgrad α von 0,5 bis zum vollständig deprotonierten Zustand ($\alpha = 0$) wird die Differenz $\Delta\gamma_P$ zwischen den beiden Kurven kontinuierlich größer. Dies kann dadurch erklärt werden, dass bei Protonierungsgraden von $\alpha < 0,3$ der Betrag $\alpha \cdot c_N$ im Zähler und im Nenner von Gleichung (7.2) sehr klein wird und als Folge davon der relative Messfehler bei sinkendem Protonierungsgrad ständig wächst. Die Messwerte weichen dadurch erheblich vom idealen Verhalten der Gegenionen ($\gamma_P = 1$) für einen Protonierungsgrad $\alpha \rightarrow 0$ und somit einer Ladungsdichte $\xi \rightarrow 0$ ab. Die niedrigeren Werte für den Aktivitätskoeffizienten γ_P bei der NaOH-Rücktitration (■) im Vergleich zur HBr-Hintitation (■) schon ab Protonierungsgraden $\alpha < 0,5$ sind jedoch nach heutigem Stand des Wissens nicht erklärbar. Ein niedrigerer Aktivitätskoeffizient γ_P in der NaOH-Rücktitration würde bedeuten, dass nicht alle am Polyelektrolyten „kondensierten“ Gegenionen bei der Rücktitration mit NaOH wieder frei werden oder sogar eine Gegenionen-kondensation stattfindet. Ein Messfehler, der den unerwarteten Verlauf bei der NaOH-Rücktitration erklären würde, kann ausgeschlossen werden, da die Untersuchung der Gegenionenaktivität von **91d** bei viermaliger Wiederholung des Experiments immer zum selben Ergebnis führte.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Messergebnisse an **91d** mittels ionenselektiver Elektrode auf der Grundlage des heutigen Wissens nicht zufriedenstellend interpretiert werden können. Deshalb scheint es unbedingt notwendig weitere Methoden zur Quantifizierung der Gegenionen-kondensation heranzuziehen.

7.4 Untersuchung der Gegenionenkondensation mittels Dampfdruckosmometrie

Eine weitere Methode zur Untersuchung der Gegenionenkondensation stellt die Dampfdruckosmometrie dar. Hierbei kann die Anzahl osmotisch aktiver Teilchen in der wässrigen Polyelektrolytlösung bestimmt werden. Ohne Gegenionenkondensation sollten in wässriger Lösung in erster Näherung alle Teilchen (Polyionen und Gegenionen) osmotisch aktiv sein. Allerdings beobachtet man, dass die gemessene Teilchenanzahl meist wesentlich niedriger liegt, als die aufgrund der Einwaage und der Polyelektrolyt-Konstitution berechnete. Durch Division der mittels Dampfdruckosmometrie bestimmten Anzahl aktiver Teilchen N_t durch deren theoretisch erwartete Anzahl N_g kann der Anteil der an der Polymerkette nicht-kondensierten, osmotisch aktiven Gegenionen (osmotische Koeffizient ϕ) mit Hilfe von Gleichung (7.3) bestimmt werden:

$$\phi = \frac{N_t}{N_g} \quad (7.3)$$

Das Ziel der folgenden Untersuchungen war, die Gegenionenkondensation sowohl an schwachen wie an starken Polyelektrolyten zu untersuchen. Hierzu wurde zum einen auf die Polyethylenimine, zum anderen auf die PPP's zurückgegriffen. So sollte es möglich sein, den Einfluss der Kettenkonformation auf das Polyelektrolytverhalten herauszuarbeiten.

Für die schwachen Polyelektrolyte **84**, **85** und **91d** und das Precursor-PPP **71** wurde dazu die Gegenionenkondensation als Funktion der Ladungsdichte α bestimmt. Hierbei wurden die Aminogruppen der Polybasen, analog den pH- und ionenselektiven Messungen (Kapitel 7.1 bzw. 7.3), durch Zugabe von Säure sukzessive protoniert. So konnte der Verlauf der Gegenionenkondensation mit zunehmendem Protonierungsgrad α verfolgt werden. Weiterhin wurde am quaternisierten Polyethylenimin **95** und am quaternisierten PPP-Polyelektrolyt **101** die Gegenionenkondensation als Funktion der Polyelektrolytkonzentration ermittelt. Hierfür wurden mit Hilfe von Stammlösungen Verdünnungsreihen hergestellt. Sämtliche dampfdruckosmotrischen Messungen wurden dann auf analoge Art durchgeführt: Zunächst wurden zwei mit reinem Wasser gefüllte Spritzen in den Zellkopf des Dampfdruckosmometers gesteckt und der sich einstellende konstante Wert (Osmolalität) als Basislinie definiert. Anschließend wurde das Wasser in einer Spritze durch eine NaCl-Lösung (Eichlösung) bekannter Konzentration ersetzt. Diese Messung zur Bestimmung der Differenz der osmotisch aktiven Teilchenzahl (Osmolalität) zwischen Wasser und Eichlösung wurde so lange wiederholt, bis sich ein reproduzierbarer Messwert (Zellkonstante) mit einer Toleranz von $\pm 1 \%$ einstellte. Danach wurde die Eichlösung wiederum durch reines Wasser ersetzt und die Basislinie durch Erreichen eines konstanten

Messwertes erneut bestimmt. Dieser Messwert wurde als Nulllinie für die nachfolgende Messung verwendet. Im Anschluss wurden zügig die Probelösungen vermessen, wobei mit dem niedrigsten Protonierungsgrad α (schwache Polyelektrolyte) bzw. der niedrigsten Konzentration (starke Polyelektrolyte) begonnen wurde. Jede Polyelektrolytlösung wurde so oft vermessen, bis sich ein reproduzierbarer Wert einstellte. Die minimale Messzahl pro Probenlösung betrug drei, die maximale Messzahl lag bei zehn. Zum Abschluss wurde durch einen erneuten Abgleich Wasser gegen Wasser die Nulllinie bestätigt und damit sichergestellt, dass diese während der gesamten Messzeit keinen Drift aufwies.

7.4.1 Untersuchung der Gegenionenkonsensation an den Polyethylenimininen **84**, **85** und **91d**

Neben dem Vergleich mit den kettensteifen PPP-Polyelektrolyten sollte ein weiteres Ziel der Untersuchung an den flexiblen Polyethylenimininen sein, den Einfluss der Oligoethylenoxid-Substituenten auf die Gegenionenkonsensation herauszuarbeiten. Daher wurde auf die beiden Polyethylenimininen **84** bzw. **85** sowie zusätzlich auch auf das ethoxy-substituierte Polyethylenimin **91d** zurückgegriffen.

Zur Bestimmung des osmotischen Koeffizienten ϕ (Gleichung (7.3)) als Funktion der Ladungsdichte α an den flexiblen Polyethylenimininen **84**, **85** und **91d** muss zum einen die Anzahl an aktiven Teilchen N_t in der Polyelektrolytlösung bekannt sein, zum anderen muss die sich aus der Einwaage des Polyelektrolyten ergebende Gesamtzahl von Teilchen N_g in der Lösung berechnet werden. Diese ergibt sich aus der Summe der Polymermoleküle n_P , der Gegenionen n_c und der freien Säuremoleküle n_s mit Hilfe von Gleichung (7.4). Die Anzahl an freien Säuremolekülen ($2n_s$) ist bis zur vollständigen Protonierung aller Aminogruppen der Polybase gleich null, da jedes zugegebene Säuremolekül (z. B. HCl) eine Aminogruppe der Polybase protoniert und damit nicht direkt, sondern nur in Form des Gegenions (n_c) osmotisch aktiv ist. Bei weiterer Zugabe von Säure findet keine Protonierung der Aminogruppen mehr statt und jedes Säuremolekül, das nun vollständig dissoziiert (H^+ und Cl^-), trägt direkt zur Erhöhung der Teilchenanzahl bei ($2n_s$).

$$N_g = n_P + n_c + 2n_s \quad (7.4)$$

N_g	Gesamtzahl von Teilchen pro Volumeneinheit [mol/L]
n_P	Anzahl von Polymermolekülen pro Volumeneinheit [mol/L]
n_c	Anzahl von Gegenionen pro Volumeneinheit [mol/L]
n_s	Anzahl von freien Säuremolekülen pro Volumeneinheit [mol/L]

Die analytische Gegenionenkonzentration n_c in Gleichung (7.4) ergibt sich aus der Einwaagenkonzentration c_P des Polymeren, dem Molekulargewicht der Monomereinheit M_m , der Zahl der Aminogruppen pro Monomereinheit ν und dem Protonierungsgrad α :

$$n_c = n_a \cdot \alpha = \frac{c_p \cdot V}{M_m} \cdot \alpha \quad (7.5)$$

n_a Anzahl von Aminogruppen [mol/L]
 α Protonierungsgrad
 c_p Polymerkonzentration [g/L]

Die Anzahl osmotisch aktiver Teilchen N_i in der Polyelektrolytlösung wurde mit Hilfe des Dampfdruckosmometers bestimmt. Da das verwendete Osmometer aber nur die Gesamt-osmolalität [mOsm/kg] der vermessenen Polyelektrolytlösung angab, mussten die aus den Messungen erhaltenen Osmolalitäten [mOsm/kg] für jede Probe in die osmotisch aktiven Teilchenzahlen N_i [mmol/L] umgerechnet werden. Dazu wurde eine Kalibriergerade erstellt. Hierfür wurden acht NaCl-Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen hergestellt. Die Osmolalitäten der Lösungen wurden so gewählt, dass sie im Konzentrationsbereich der zu vermessenden Polyelektrolytlösungen ($c_{NaCl} = 0-50$ mmol/L) lagen. In Abbildung 7.10 ist die Kalibriergerade mit den in Tabelle 7.5 aufgelisteten gemessenen Osmolalitäten bei verschiedenen NaCl-Konzentrationen als durchgezogene Linie dargestellt.

Tabelle 7.5: NaCl-Konzentrationen c_{NaCl} und gemessene Osmolalitäten für die dampfdruckosmotische Messung von NaCl in H_2O

m_{NaCl} [mg/100 mL]	c_{NaCl} [mmol/L]	Osmolalität [mOsm/kg]
0	0,00	0
14,6	2,50	5
29,2	5,00	10
58,5	10,01	19
88,9	15,21	28
117,1	20,04	37
175,4	30,01	55
233,7	39,99	74
292,2	49,98	94

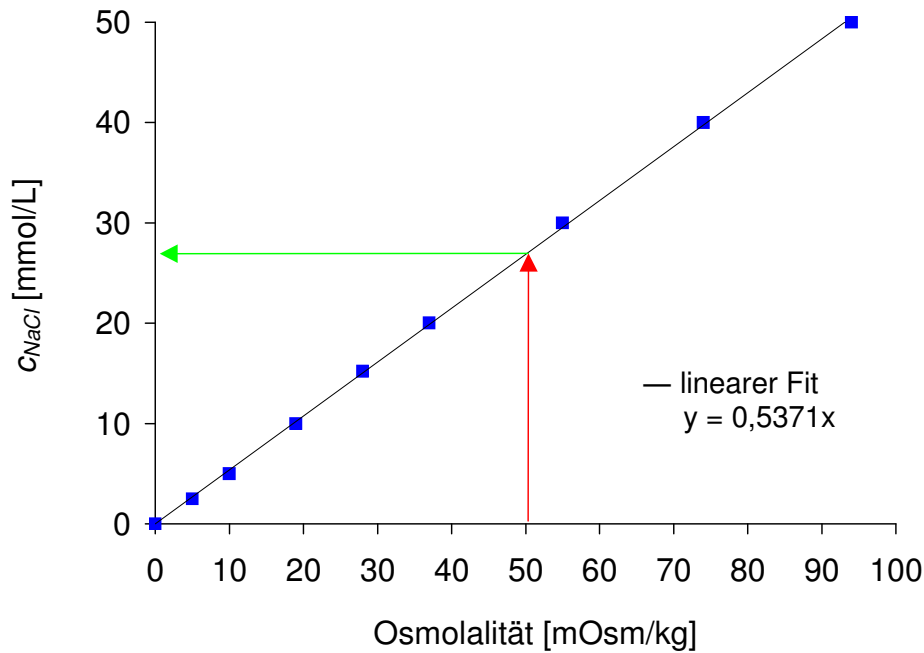


Abbildung 7.10: Auftragung der NaCl-Konzentrationen c_{NaCl} der wässrigen Probenlösungen gegen die ermittelten Osmolalitäten. Die durchgezogene Linie stellt die Kalibriergerade (—) dar

Mit Hilfe der in Abbildung 7.10 erstellten Kalibriergeraden kann für jede gemessene Osmolalität [mOsm/kg] einer Probenlösung deren Anzahl aktiver Teilchen [mmol/L] in der Lösung bestimmt werden. Dabei geht man folgendermaßen vor: Erhält man aus der dampfdruckosmotrischen Messung für die Polyelektrolytlösung eine Osmolalität von z. B. 50 mOsm/kg, so kann über die NaCl-Kalibriergerade (\uparrow) die Konzentration der Polyelektrolytlösung [mmol/L] ermittelt werden (\leftarrow). Deren Konzentration beträgt dann 25,87 mmol/L. Um nun von der Konzentration auf die Anzahl aktiver Teilchen in der Polyelektrolytlösung zu gelangen, muss der aus der NaCl-Kalibriergeraden ermittelte Wert (25,87 mmol/L) mit zwei multipliziert werden. Der Faktor zwei ergibt sich aus der Verwendung von NaCl für die Kalibration, da ein NaCl-Molekül in wässriger Lösung [Konzentration] in ein Na^+ und ein Cl^- -Ion [Teilchenzahl] dissoziiert. Die osmotisch aktive Anzahl an Teilchen N_t der Lösung kann mit Hilfe von Gleichung (7.6) direkt berechnet werden, wobei x die gemessene Osmolalität [mOsm/kg] angibt:

$$N_t = 2 \cdot 0,5371x \quad (7.6)$$

N_t Teilchenzahl in der Lösung [mmol/L]
 x gemessene Osmolalität [mOsm/kg]

Mit Hilfe der experimentell zugänglichen Teilchenzahl N_t und der aus der Einwaage berechneten Teilchenzahl N_g kann nun die Anzahl an osmotisch aktiven Teilchen bzw. Gegenionen berechnet werden. Diese ergibt sich aus der Differenz von Gleichung (7.4) und (7.6):

$$N_k = N_g - N_t = n_p + n_a\alpha + 2n_s - N_t \quad (7.7)$$

N_k Anzahl osmotisch aktiver Gegenionen [mmol/L]

Den Anteil an nicht-kondensierten Gegenionen (osmotische Koeffizient ϕ , Gleichung (7.3)) erhält man schließlich durch Division der Anzahl osmotisch aktiver Teilchen N_t durch die berechnete Anzahl an Teilchen N_g .

$$\phi = \frac{N_t}{N_g} = \frac{n_p + n_a\alpha + 2n_s}{N_g} \quad (7.8)$$

Zur Bestimmung der Anzahl an osmotisch aktiven Teilchen N_t in den Polyethyleniminlösungen mittels Dampfdruckosmometrie wurde zunächst das niedermolekulare Polyethylenimin **84** vermessen. Um sicherzustellen, dass **84** keine niedermolekularen Verunreinigungen enthielt, wurde es über eine Säule aus mit Divinylbenzol vernetzten Polystyrolkugeln der Firma BioBeads filtriert (Kapitel 9.1). Eine intensive Reinigung von **84** ist unumgänglich, da jede Verunreinigung zu einer Erhöhung des osmotischen Drucks (Osmolalität) beiträgt und damit das Messergebnis verfälscht. Danach wurde durch Lösen von **84** in Wasser eine Stammlösung bekannter Konzentration hergestellt (siehe Tabelle 7.1). Aus der Stammlösung ($c_p = 0,86$ g/L) wurden acht 5 mL Proben vorgelegt und der gewünschte Protonierungsgrad α durch die Zugabe eines berechneten Volumens an Säure eingestellt. Bei der Zugabe der Säure musste jedoch berücksichtigt werden, dass in der Stammlösung bereits 12 % der Aminogruppen von **84** protoniert vorlagen (siehe Kapitel 7.1, Tabelle 7.1). Die Ergebnisse der Messung sind der Tabelle 7.6 und der Abbildung 7.11 zu entnehmen.

Tabelle 7.6: Protonierungsgrad α und dampfdruckosmometrisch gemessene Osmolalitäten von **84** in Wasser sowie osmotischer Koeffizient ϕ von **84**, der sich aus der Anzahl aktiver Teichen N_t in der jeweiligen Probe durch die über Einwaage von **84** berechnete Teilchenzahl N_g ergibt (Gleichung (7.3))

α	Osmolalität [mOsm/kg]	N_g [mmol/L]	N_t [mmol/L]	ϕ
0,12	7,8	8,00	8,38	1,05
0,34	9,1	12,40	9,78	0,79
0,56	10,8	16,80	11,60	0,69
0,67	13,5	19,00	14,50	(0,76)
0,78	13,4	22,80	14,39	(0,63)
0,89	23,5	27,20	25,24	(0,93)
1,00	27	31,60	29,00	(0,92)
1,32	43	44,40	46,19	(1,04)

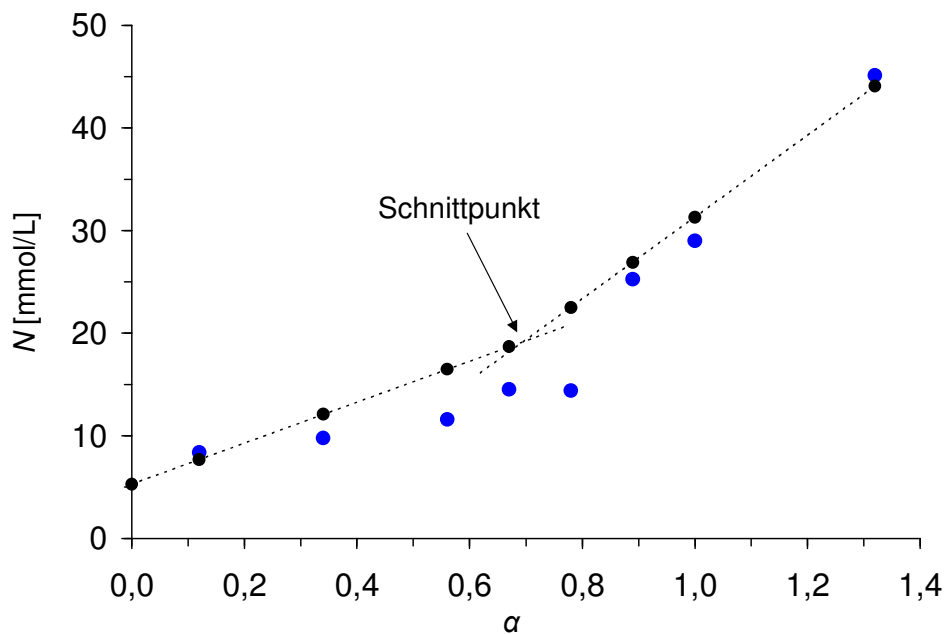


Abbildung 7.11.: Auftragung der gemessenen (●) und der nach Gleichung (7.4) berechneten (-●-) Teilchenzahl des Polyethylenimins **84** gegen den Protonierungsgrad α

Die schwarzen Punkte in Abbildung 7.11 entsprechen der mittels Gleichung (7.4) aus der Einwaage von **84** berechneten Teilchenzahl N_g in der Polyelektrolytlösung beim jeweiligen Protonierungsgrad α . Bei der Berechnung der Werte (●) müssen jedoch mehrere Faktoren berücksichtigt werden: 1) Im vollkommen deprotonierten Zustand ($\alpha = 0$) ergibt sich der berechnete Wert allein aus der Anzahl der Polyethylenimin-Moleküle in der Lösung. Er lässt sich aus der Massenkonzentration der Polyethylenimin-Lösung $c_p = 0,86$ g/L durch das zahlenmittlere Molekulargewicht $M_n = 163$ g/mol von **84** berechnen und beträgt

5,3 mmol/L; 2) Da der maximal erreichbare Protonierungsgrad von **84** nicht $\alpha = 1$ ist, sondern $\alpha = 0,7$ beträgt (siehe pH-Messungen Kapitel 7.1), protoniert nur bis zu diesem Punkt ($\alpha = 0,7$) jedes zugegebene HCl-Molekül eine Aminogruppe am Polyethylenimin. Daraus folgt, dass bis zu einem Protonierungsgrad von $\alpha = 0,7$ nur die Cl⁻-Gegenionen nicht jedoch die H⁺-Ionen, zum osmotischen Druck beitragen. Bei weiterer Zugabe von Säure ($\alpha > 0,7$) kann (aufgrund der bereits erreichten maximalen Ionisierung von **84**) keine weitere Protonierung erfolgen. Das heißt, dass ab diesem Zeitpunkt jedes zugegebene Salzsäuremolekül, das in wässriger Lösung in ein H⁺- und ein Cl⁻-Ion dissoziiert, vollständig zum osmotischen Druck beiträgt. Daraus resultiert ab $\alpha > 0,7$ eine doppelt so große Steigung der berechneten Werte. Durch die Verbindung aller berechneten Werte erhält man zwei Regressionsgeraden (-●-), die ihren Schnittpunkt bei $\alpha = 0,7$ haben (siehe Abbildung 7.11).

Die blauen Messpunkte in Abbildung 7.11 repräsentieren die experimentell bestimmte Anzahl der Partikel N_t in der Lösung. Es ist deutlich zu erkennen, dass im Bereich der ersten drei Messpunkte von $\alpha = 0,12$ bis 0,56 eine deutliche Differenz zwischen den blauen Messwerten (●) und den über die Einwaage von **84** berechneten Werten (●) auftritt. Dies ist die direkte Konsequenz der stattfindenden Gegenionencondensation: Diese Gegenionencondensation wird mit zunehmendem Protonierungsgrad α und damit steigender Ladungsdichte auf der Polymerkette immer stärker. Folglich weichen die blauen Messwerte (●) immer mehr vom linearen Anstieg der aus der Einwaage berechneten Werte (●) ab (ΔN wird größer). Als Konsequenz hieraus fällt der osmotische Koeffizient auf $\phi = 0,69$ ab. Diese Werte sind gegenüber literaturbekannten Daten von $\phi \approx 0,15$ bei der Untersuchung an Polyethylenimininen immer noch extrem hoch²³³. Diese Diskrepanz könnte darauf zurückgeführt werden, dass trotz der intensiven Reinigung immer noch z. B. niedermolekulare Salze im Polyethylenimin vorhanden waren, die eine drastische Erhöhung des osmotischen Koeffizienten ϕ bewirkten²³³. Diese Vermutung wird durch die potentiometrischen Untersuchungen am Polyethylenimin **84** bestätigt (siehe Kapitel 7.1). Im mittleren Teil der Messung bei Protonierungsgraden von $0,56 < \alpha < 0,78$ steigt der osmotische Koeffizient von $\phi = 0,69$ auf 0,76 an. Normalerweise müsste auch hier, durch die steigende Ladungsdichte auf der Polymerkette, die Gegenionencondensation bis zur vollständigen Protonierung aller Aminogruppen von **84** ($\alpha = 0,7$) zunehmen und damit der osmotische Koeffizient ϕ kleiner werden. Diese Diskrepanz in diesem „diffusen“ Bereich wurde bei allen nachfolgenden Messungen mittels Dampfdruckosmometrie beobachtet. Dies könnte dadurch erklärt werden, dass man sich in einem sehr sensiblen Bereich der Messung zwischen der vollständigen Protonierung der Aminogruppen und der sich bei weiterer Säurezugabe ($\alpha > 0,7$) schnell erhöhenden Teilchenkonzentration N_t befindet. Kleine Messfehler machen sich an dieser Stelle somit sehr stark bemerkbar. Diese Beobachtung wird durch literaturbekannte, dampfdruckosmotrische Messungen von van Treslong²³³ am PEI bestätigt, der ebenfalls bei einer erhöhten Ladungsdichte einen

steigenden osmotischen Koeffizienten ϕ feststellte. Bei Protonierungsgraden von $\alpha > 0,78$ entspricht die Steigung der Messpunkte (●) nahezu der theoretisch berechneten (—●—). Dadurch wird deutlich, dass in diesem Bereich keine Protonierung der Aminogruppen und somit auch keine Gegenionenkondensation mehr stattfindet. Jedes zugegebene HCl-Molekül trägt zum osmotischen Druck bei. Diese Beobachtung korreliert mit den pH-Untersuchungen in Kapitel 7.1, die zeigten, dass an **84** keine vollständige Protonierung erreicht wird.

Um den Einfluss der Gegenionenkondensation in Bezug auf das Molekulargewicht und die Kettenarchitektur des Polyethylenimins untersuchen zu können, wurde im Folgenden das höhermolekulare Polyethylenimin **85** mittels Dampfdruckosmometrie vermessen. Außerdem sollte geprüft werden, ob die im Vergleich zur Literatur²³³ viel zu geringe Gegenionenkondensation an **84** durch Verunreinigungen oder die Meßmethodik hervorgerufen wird. Durch die Verwendung eines höhermolekularen Polyethylenimins war es möglich, **85** in großen Mengen nicht mehr säulenchromatographisch zu reinigen, sondern auf die Ultrafiltration zurückzugreifen. Dafür wurden ca. 2 g **85** mit 10 L bidestilliertem Wasser in einer Ultrafiltrationszelle mit einer Membran aus regenerierter Zellulose mit einem Cut-Off von 5000 Dalton gereinigt. Auch hier wurden der ultrafiltrierten Lösung mehrere Proben gleichen Volumens entnommen und durch Zugabe einer unterschiedlichen Menge an Salzsäure der Protonierungsgrad α am Polyethylenimin **85** variiert. In Tabelle 7.7 sind die Ergebnisse der Messung aufgeführt und in Abbildung 7.12 graphisch dargestellt.

Tabelle 7.7: Protonierungsgrad α und dampfdruckosmotrisch gemessene Osmolalitäten von **85** in Wasser sowie osmotischer Koeffizient ϕ von **85**, der sich aus der Anzahl aktiver Teilchen N_t in der jeweiligen Probe durch die über Einwaage von **85** berechnete Teilchenzahl N_g ergibt (Gleichung (7.3))

α	Osmolalität [mOsm/kg]	N_g [mmol/L]	N_t [mmol/L]	ϕ
0,00	0,0	0,00	0,00	
0,11	0,7	2,31	0,75	0,33
0,22	1,0	4,62	1,07	0,23
0,33	1,2	6,93	1,29	0,19
0,44	1,5	9,24	1,61	0,17
0,55	2,8	11,55	3,01	(0,26)
0,66	5,9	13,86	6,34	(0,45)
0,88	14,3	23,14	15,36	(0,66)
1,10	23,3	32,38	25,03	(0,77)

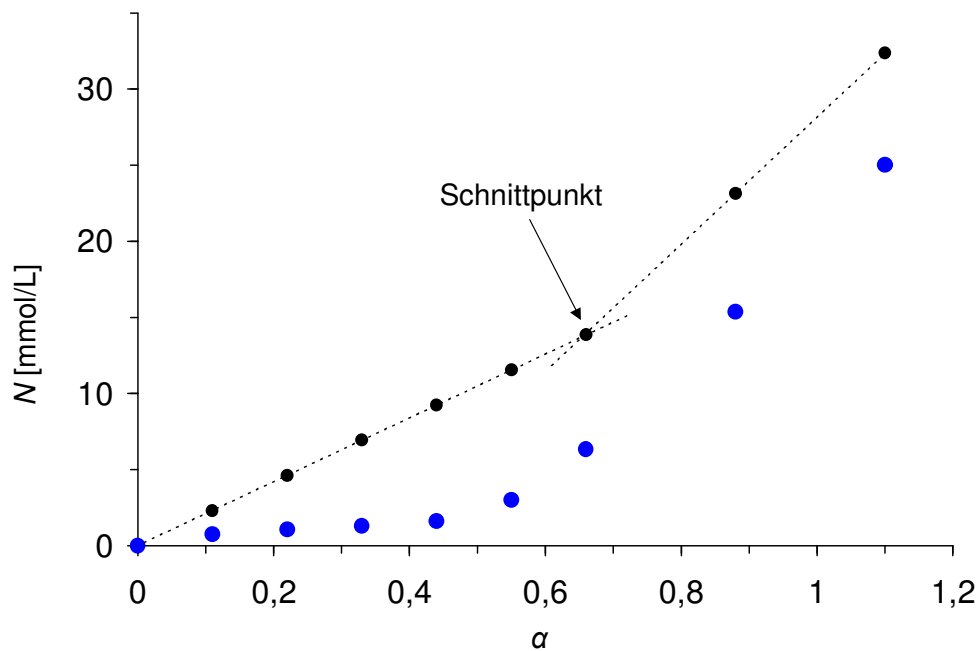


Abbildung 7.12.: Auftragung der gemessenen (●) und der nach Gleichung (7.4) berechneten (-●-) Teilchenzahl des Polyethylenimins **85** gegen den Protonierungsgrad α

Bei der Berechnung der beim jeweiligen Protonierungsgrad α in der Lösung vorhandenen Anzahl an Teilchen N_g (Gleichung (7.4)) wurden für das höhermolekulare Polyethylenimin **85** folgende Annahmen gemacht: 1) Im vollkommen deprotonierten Zustand ($\alpha = 0$) von **85** ist die Anzahl an Polymermolekülen n_p in der Polyethyleniminlösung aufgrund der hohen Molmasse ($M_n \approx 6500$ g/mol, $M_w = 25.000$ g/mol) in erster Näherung vernachlässigbar ($n_p \approx 0$); 2) Da der maximal erreichbare Protonierungsgrad von **85** $\alpha = 0,67$ beträgt (siehe pH-Messungen Kapitel 7.1, Abbildung 7.2), erhält man aus den gleichen Gründen wie bei **84** zwei Regressionsgeraden (-●-) unterschiedlicher Steigung mit einem Schnittpunkt bei $\alpha = 0,67$.

In Abbildung 7.12 kann man erkennen, dass mit zunehmendem Protonierungsgrad α im Bereich von $\alpha = 0$ bis 0,44 die Messpunkte (●) immer stärker von den über die Einwaage von **85** berechneten Werten (●) abweichen. Das heißt, dass mit steigendem Protonierungsgrad α und damit steigender Ladungsdichte auf der Polymerkette immer mehr Chlorid-Gegenionen kondensieren. Der osmotische Koeffizient sinkt im Bereich von $\alpha = 0,11$ bis 0,44 von $\phi = 0,33$ auf 0,17 ab. Dies impliziert, dass bei einer Protonierung von 44 % der Aminogruppen etwa 83 % der vorhandenen Gegenionen am Polyethylenimin kondensiert sind. Diese sehr große Gegenionenkondensation schon bei kleinen Protonierungsgraden α kann auf die sehr geringen Abstände der Aminogruppen auf den Polymerketten und die verzweigte Struktur des Polyethylenimins **85** zurückgeführt werden. Die stark verzweigte Struktur und die somit begrenzte konformative Beweglichkeit des Polyions ist auch dafür verantwortlich, dass trotz der sehr hohen Gegenionenkondensation bei bereits kleinen Ladungsdichten ($\alpha = 0,11$; $\phi = 0,33$) die Kondensation mit wachsendem

α weiter stark zunimmt. Die Werte für den osmotischen Koeffizienten bei Protonierungsgraden $\alpha \approx 0,4$ am Polyethylenimin **85** stehen im Einklang mit literaturbekannten dampfdruckosmotrischen Messungen am Polyethylenimin unter Zugabe von Salz von van Treslong *et al.*²³³. Hierbei fällt der osmotische Koeffizient im Protonierungsbereich von $\alpha = 0,1$ bis $0,4$ von $\phi = 0,29$ auf $0,13$ ab. Dadurch wird deutlich, dass im Gegensatz zum niedermolekularen Polyethylenimin **84** zu den literaturbekannten Werten eine gute Reproduzierbarkeit der Messwerte erzielt werden konnte. Dies führt auch zu dem Schluss, dass mittels Ultrafiltration eine erheblich höhere Reinheit des Produkts erreicht wurde als durch die Säulenchromatographie. Ein Einfluss des Molekulargewichts auf die Gegenionenkondensation kann dagegen nicht erkannt werden. Im Bereich von $\alpha = 0,44$ bis $0,66$ beobachtet man eine scheinbare Verringerung der Gegenionenkondensation. Dies wird durch einen von $\phi = 0,17$ auf $0,45$ steigenden osmotischen Koeffizienten deutlich. Der Grund hierfür könnte sein, dass man sich – analog der Messung am niedermolekularen Polyethylenimin **84** – im sehr sensiblen Bereich der maximal möglichen Protonierung der Aminogruppen ($\alpha = 0,67$) befindet. Bei noch weiterer Zugabe von Salzsäure ($\alpha > 0,66$) beobachtet man einen linearen Anstieg der gemessenen Teilchenzahl mit zunehmendem Protonierungsgrad α . Dieser lineare Anstieg ist identisch mit dem Anstieg der theoretisch berechneten Teilchenzahl (—●—). Dies kann folgendermaßen erklärt werden: Ab Protonierungsgraden $\alpha > 0,67$ findet am Polyethylenimin **85** keine Protonierung mehr statt. Das heißt, dass sich bei weiterer Zugabe von HCl die Ladungsdichte am Polyelektrolyten nicht mehr erhöht. Alle Ionen der in H^+ und Cl^- dissoziierten Salzsäure sind nun osmotisch aktiv.

Um zu untersuchen, wie sich der Einbau von Oligoethoxysubstituenten auf die Kondensation der Gegenionen am Polyethylenimin auswirkt, wurde auf das ethoxysubstituierte Polyethylenimin **91d** zurückgegriffen. Die Reinigung von **91d** erfolgte wie für **85** beschrieben. Mittels Dampfdruckosmometrie wurden dann zwei Experimente durchgeführt, bei denen Proben der wässrigen Stammlösung der Polybase verschiedene Mengen an 1 N HCl (●) bzw. 1 N HBr (▲) zugegeben wurden. Bei der Berechnung des Volumens an zugegebener Säure musste jedoch berücksichtigt werden, dass in der Stammlösung bereits 2% der Aminogruppen von **91d** protoniert vorlagen (siehe Kapitel 7.1, Tabelle 7.1). Die Messerergebnisse sowie weitere Berechnungen sind in Tabelle 7.8 und Tabelle 7.9 aufgelistet und in Abbildung 7.13 dargestellt. Die Annahmen bei der Berechnung der in der Lösung vorhandenen Anzahl an Teilchen N_g (Gleichung (7.4)) beim jeweiligen Protonierungsgrad α sind die gleichen, wie beim höhermolekularen Polyethylenimin **85** ($\alpha = 0 \rightarrow N_g = 0$; maximaler Protonierungsgrad von **91d** $\alpha = 0,67 \rightarrow$ Schnittpunkt der Regressionsgeraden bei $\alpha = 0,67$).

Tabelle 7.8: Protonierungsgrad α und dampfdruckosmometrisch gemessene Osmolalitäten von **91d** in Wasser unter Zugabe von HCl sowie osmotischer Koeffizient ϕ von **91d**, der sich aus der Anzahl aktiver Teichen N_t in der jeweiligen Probe durch die über Einwaage von **91d** berechnete Teilchenzahl N_g ergibt (Gleichung (7.3))

α	Osmolalität [mOsm/kg]	N_g [mmol/L]	N_t [mmol/L]	ϕ
0,02	0,34	0,42	0,37	0,87
0,08	0,50	1,68	0,54	0,32
0,13	0,67	2,73	0,72	0,26
0,24	2,68	5,04	2,88	0,57
0,35	4,86	7,35	5,22	0,71
0,46	6,53	9,66	7,01	0,73
0,68	12,23	14,28	13,14	0,92
0,90	22,11	23,73	23,75	(1,00)
1,22	38,36	37,17	41,21	(1,11)

Tabelle 7.9: Protonierungsgrad α und dampfdruckosmometrisch gemessene Osmolalitäten von **91d** in Wasser unter Zugabe von HBr sowie osmotischer Koeffizient ϕ von **91d**, der sich aus der Anzahl aktiver Teichen N_t in der jeweiligen Probe durch die über Einwaage von **91d** berechnete Teilchenzahl N_g ergibt (Gleichung (7.3))

α	Osmolalität [mOsm/kg]	N_g [mmol/L]	N_t [mmol/L]	ϕ
0,02	0,34	0,42	0,37	0,87
0,08	0,68	1,68	0,73	0,43
0,13	0,85	2,73	0,91	0,33
0,24	3,05	5,04	3,28	0,65
0,35	5,76	7,35	6,19	0,84
0,46	7,63	9,66	8,20	0,84
0,68	12,37	14,49	13,29	(0,92)

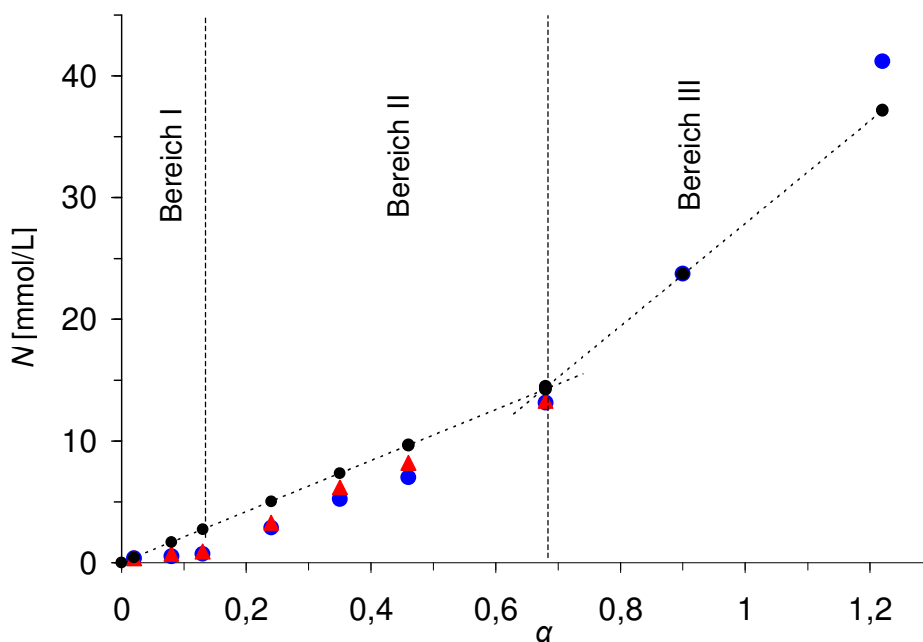


Abbildung 7.13: Auftragung der durch Titration mit HCl (●) bzw. HBr (▲) gemessenen und der nach Gleichung (7.4) berechneten (-●-) Teilchenzahl des ethoxysubstituierten Polyethylenimins **91d** gegen den Protonierungsgrad α

In Abbildung 7.13 ist deutlich zu erkennen, dass sich die beiden Messreihen (HCl-Titration: ●, HBr-Titration: ▲) in drei Bereiche gliedern lassen. Im ersten Bereich von $\alpha = 0,02$ bis $0,13$ werden sowohl die Chlorid- (●) als auch die Bromid-Gegenionen (▲) sehr stark am Polyelektrolyten kondensiert. Diese starke Gegenionencondensation wird durch eine sehr große Differenz zwischen der gemessenen Teilchenzahl N_t (●, ▲) und der mit Hilfe von Gleichung (7.4) berechneten Teilchenzahl N_g (●) in der Polyelektrolytlösung deutlich. Als Folge davon erhält man einen sehr kleinen osmotischen Koeffizient ϕ . Diese starke Gegenionencondensation bei geringen Protonierungsgraden ($\alpha \leq 0,13$) könnte wiederum durch die verzweigte Kettenarchitektur von **91d** erklärt werden. Außerdem tragen nur 85 % der Aminofunktionalitäten am Polyethylenimin **91d** eine Oligoethoxyeinheit, d. h. dass 15 % aller Aminogruppen sekundär sind. Diese werden vermutlich aufgrund ihrer größeren Basenstärke zuerst protoniert²³³. Die osmotischen Koeffizienten ϕ in diesem Protonierungsbereich liegen in der Nähe der Werte für das Polyethylenimin **85** ($\phi = 0,33$ bei einem Protonierungsgrad $\alpha = 0,11$, Tabelle 7.7, Abbildung 7.12), dessen Aminogruppen keine Oligoethylenoxid-Substituenten tragen. Im zweiten Bereich, von $\alpha = 0,13$ bis $0,68$, kann man beobachten, dass der Abstand der Messwerte (●, ▲) zu den mit Hilfe von Gleichung (7.4) berechneten Werten (●) konstant bleibt. Diese Beobachtung könnte folgendermaßen interpretiert werden: Ab Protonierungsgraden von $\alpha \geq 0,13$ werden zwar die oligoethoxysubstituierten, tertiären Aminogruppen protoniert. Jedoch findet keine Kondensation der Chlorid- bzw. Bromid-Ionen am Polyelektrolyten statt. Das bedeutet, dass sämtliche mit der Säure in das System eingebrachten Gegenionen (Cl^- bzw. Br^-)

osmotisch aktiv sind. Im dritten Bereich ab $\alpha > 0,68$ entspricht die Steigung der Messpunkte (●) nahezu der durch Einwaage berechneten (●-). Das bedeutet, dass an der Polybase keine Protonierung mehr erfolgt und somit auch keine Gegenionen mehr am Polyelektrolyten kondensieren.

Vergleicht man die Messreihen der HCl- (●) und die HBr-Titration (▲) (Abbildung 7.13) miteinander (Messwerte ϕ : Tabelle 7.8 für HCl-Zugabe, Tabelle 7.9 für HBr-Zugabe), so wird ersichtlich, dass für beide Titrationen nahezu identische Messwerte erhalten wurden. Daraus geht hervor, dass die Messung unabhängig von der Art des Gegenions reproduzierbare Werte lieferte. Die geringen Differenzen von ϕ können vermutlich auf Messfehler zurückgeführt werden. Die etwas erniedrigte Aktivität der Chlorid-Ionen gegenüber den Bromid-Ionen könnte aber auch dadurch erklärt werden, dass die Hydrathülle des Chlorid-Gegenions durch den kationischen Polyelektrolyten erheblich mehr beeinflusst wird, als die des Bromid-Ions. Diese Beeinflussung führt zu einer Verminderung des Kontaktabstandes zwischen den Ammoniumfunktionalitäten auf der Polymerkette und dem Chlorid-Gegenion. Die Folge könnte eine erhöhte Gegenionencondensation sein. Dies deckt sich mit Untersuchungen von Blaul²¹ an kettensteifen, kationischen Polyelektrolyten, der im Fall von Chlorid-Gegenionen einen höheren osmotischen Koeffizienten ϕ erhielt als für Iodid-Gegenionen. Guillaume⁶³ konnte schließlich an diesen kettensteifen Systemen mittels Neutronenstreuung beweisen, dass die Hydrathülle des Chlorid-Gegenions in Gegenwart des positiven elektrostatischen Potentials der Polymerkette erheblich mehr beeinflusst wird, als im Fall des Iodid-Gegenions.

Auf eine weitere Interpretation der Messdaten wurde im Rahmen dieser Arbeit verzichtet, da z. B. die starke Erhöhung des osmotischen Koeffizienten bei sehr kleinen Protonierungsgraden von $\alpha > 0,13$ nach heutigem Wissensstand nicht erklärt werden kann. Auch die aufgrund der Messwerte gemachte Annahme, dass trotz der ständigen Erhöhung des elektrostatischen Potentials auf der Polymerkette ab $\alpha > 0,13$ keine Gegenionencondensation mehr an **91d** stattfindet, ist äußerst fragwürdig. Hier wird deutlich, dass durch die Einführung der Oligoethylenoxid-Substituenten am flexiblen Polyethylenimin Effekte zum Tragen kommen, deren Ursache heute noch als unverstanden bewertet werden muss.

7.4.2 Untersuchung der Gegenionenkondensation am quaternisierten Polyethylenimin **95**

Um die Lösungseigenschaften des schwachen Polyethylenimin-Polyelektrolyten **85** mit denen analoger starker Polyelektrolyte vergleichen zu können, wurde zusätzlich die Gegenionenkondensation am Polyethylenimin-Polyelektrolyten **95** untersucht. Da dieser direkt aus der Polybase **85** durch polymeranalogue Quaternisierung dargestellt wurde, unterscheidet er sich strukturell von der protonierten Polybase nur durch eine zusätzliche Propylgruppe an jeder Ammoniumfunktionalität.

Auch hier wurden die mittels Dampfdruckosmometrie gemessenen Werte (Osmolalitäten) mit Hilfe von Gleichung (7.6) in die Teilchenzahlen N_t umgerechnet. Durch Division der experimentell ermittelten Teilchenzahl N_t durch die berechnete Teilchenzahl N_g erhält man den osmotischen Koeffizienten ϕ (Gleichung (7.3)). Die theoretische Teilchenzahl $N_g = n_p + n_c$ (Gleichung (7.4)) entspricht hierbei nur der analytischen Gegenionenkonzentration n_c , da die Konzentration der Polyionen n_p vernachlässigt werden kann. Die analytische Gegenionenkonzentration n_c ergibt sich hierbei aus der Einwaagekonzentration c_p des Polymeren, dem Molekulargewicht der Monomereinheit M_m , der Zahl der Stickstoffatome pro Monomereinheit ν sowie dem Quaternisierungsgrad α^* . Für den Polyelektrolyten **95** ergab $\alpha^* = 0,8$ (siehe Kapitel 5.3.3) und ν beträgt 1.

$$n_c = \frac{c_p \cdot \nu}{M_m} \cdot \alpha^* \quad (7.9)$$

Um sicherzustellen, dass **95** keine niedermolekularen Verunreinigungen enthielt, wurden 3 g durch Ultrafiltration wie bei **85** beschrieben gereinigt. Mit der aus der Ultrafiltration erhaltenen Stammlösung ($c_p = 7,64$ g/L), deren Konzentration durch Gefriertrocknen mehrerer Proben gleichen Volumens gravimetrisch bestimmt wurde, konnte durch Verdünnen mit bidestilliertem Wasser eine Konzentrationsreihe hergestellt und die Osmolalität jeder Probe mit dem Dampfdruckosmometer gemessen werden. Die Messergebnisse sowie die berechneten Werte sind in Tabelle 7.10 zusammengefasst und in Abbildung 7.14 graphisch dargestellt.

Tabelle 7.10: Dampfdruckosmometrisch gemessene Osmolalitäten von **95** in Wasser sowie osmotischer Koeffizient ϕ von **95**, der sich aus der Anzahl aktiver Teilchen N_t in der jeweiligen Probe durch die über Einwaage von **95** berechnete Teilchenzahl N_g ergibt (Gleichung (7.3))

N_g [mmo/ L]	Osmolalität [mOsm/kg]	N_t [mmol/L]	ϕ
2,34	0,17	0,18	0,08
4,50	0,52	0,55	0,12
8,94	1,03	1,11	0,12
13,38	1,55	1,66	0,12
17,57	2,07	2,22	0,13
21,86	2,93	3,14	0,14
26,25	3,61	3,88	0,15
33,46	4,82	5,18	0,15

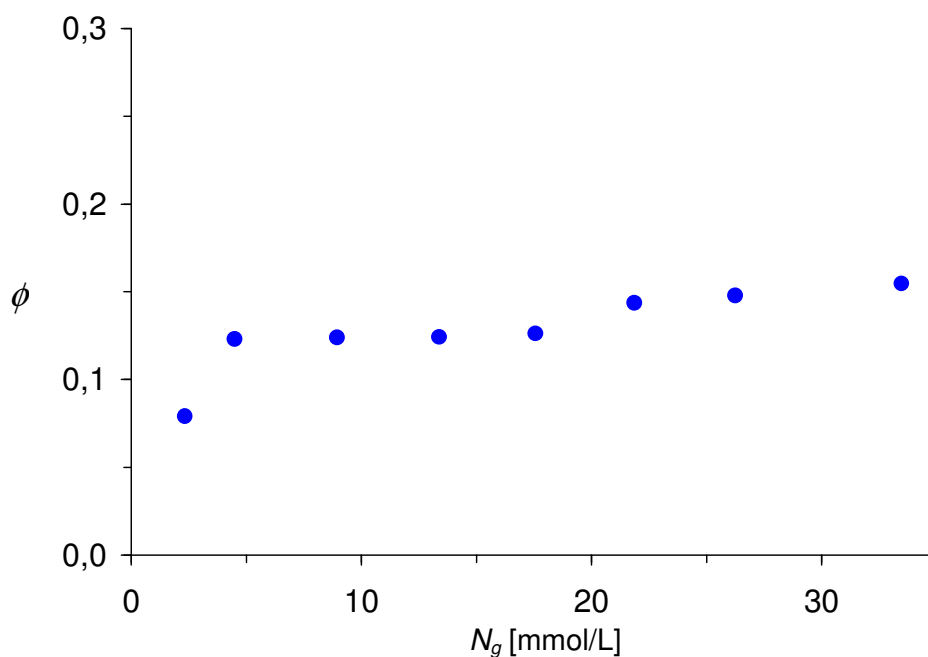


Abbildung 7.14: Auftragung der experimentell bestimmten osmotischen Koeffizienten ϕ (●) des quaternisierten Polyethylenimins **95** gegen die Gesamtzahl an Teilchen N_g in der Polyelektrolytlösung

Die ermittelten osmotischen Koeffizienten ϕ liegen im Bereich von 0,08 bis 0,15, d. h. es sind 85 bis 91 % der Bromid-Gegenionen am Polyelektrolyten kondensiert. Die osmotischen Koeffizienten sind über den gesamten Messbereich nahezu konstant. Die geringen Abweichungen, vor allem bei kleinen Konzentrationen, ergeben sich hierbei aus einer Vergrößerung des Messfehlers mit zunehmender Verdünnung der Lösung. Aus der Konstanz der Messwerte geht hervor, dass die mit der Erhöhung der Polyelektrolytkonzentration

einhergehende Erhöhung der Ionenstärke sich in dem hier untersuchten Konzentrationsbereich noch nicht auf die Gegenionenkondensation auswirkt. Normalerweise müsste der osmotische Koeffizient ϕ mit zunehmender Ionenstärke der Lösung steigen, da eine Erhöhung der Ionenstärke auch eine bessere Abschirmung der positiven Ladungen auf der Polymerkette zu Folge hat. Die konstanten Messwerte in diesem kleinen Konzentrationsbereich stehen im Einklang mit allen literaturbekannten Messungen an flexiblen Polyelektrolyten^{21,22}. Eine ausführliche Diskussion der Messwerte im Vergleich zu anderen flexiblen, literaturbekannten Systemen und der Vergleich der Gegenionenkondensation am schwachen PEI-Polyelektrolyten **85** mit der am starken PEI-Polyelektrolyten **95** erfolgt in Kapitel 7.6.2.

7.4.3 Untersuchung der Gegenionenkondensation am kettensteifen Precursor-Polymer **71**

Um die Gegenionenkondensation an den schwachen, konformativ flexiblen Polyethylenimin-Polyelektrolyten mit denen an schwachen kettensteifen Polyelektrolyten vergleichen zu können, wurde auf das stäbchenförmige PPP-Precursor-Polymer **71** zurückgegriffen. Hierbei galt es vor allem, den Einfluss der Kettenkonformation auf das Polyelektrolytverhalten herauszuarbeiten,

Um sicherzustellen, dass das kettensteife PPP keine niedermolekularen Verunreinigungen enthielt, wurden 300 mg des Precursors **71** durch Ultrafiltration gesäubert. Zur anschließenden Probenvorbereitung wurden sieben Proben von jeweils 3 mL aus der ultrafiltrierten Lösung entnommen ($c_p = 2,95$ g/L), deren Konzentration zuvor durch Gefriertrocknen einer Probe (5 mL) gravimetrisch bestimmt worden war. Der gewünschte Protonierungsgrad α wurde dann durch die Zugabe eines entsprechenden Volumens 0,2 N HBr eingestellt. Bei der Zugabe der Bromwasserstoffsäure musste jedoch berücksichtigt werden, dass in der Stammlösung bereits 12 % der Aminogruppen von **71** protoniert vorlagen⁹⁷.

Die Auswertung der Ergebnisse der Osmometrie wurde in Analogie zum flexiblen Polyethylenimin (Kapitel 7.4.1) unter Zuhilfenahme der Gleichungen (7.4) und (7.6) vorgenommen. Hierbei war folgendes zu berücksichtigen: 1) Die Konzentration der Polyionen n_p kann bei der Berechnung aufgrund der hohen Molmasse von **71** vernachlässigt werden ($n_p \approx 0$); 2) Die Zahl der Aminofunktionalitäten pro Monomereinheit ist $\nu = 2$ (siehe Abbildung 4.12); 3) Das Molekulargewicht der Wiederholungseinheit des Precursors **71** beträgt $M_m = 1003,38$ g/mol. In Tabelle 7.11 sind die Ergebnisse der dampfdruckosmometrischen Messung sowie die berechneten Daten aufgeführt und in Abbildung 7.15 dargestellt.

Tabelle 7.11: Protonierungsgrad α und dampfdruckosmometrisch gemessene Osmolalitäten von **71** in Wasser sowie osmotischer Koeffizient ϕ von **71**, der sich aus der Anzahl aktiver Teichen N_t in der jeweiligen Probe durch die über Einwaage von **71** berechnete Teilchenzahl N_g ergibt (Gleichung (7.3))

α	Osmolalität [mOsm/kg]	N_g [mmol/L]	N_t [mmol/L]	ϕ
0,12	0,51	0,71	0,55	0,78
0,22	0,90	1,29	0,97	0,75
0,42	1,54	2,47	1,65	0,67
0,62	2,23	3,65	2,40	0,66
0,82	2,74	4,82	2,94	0,61
0,92	4,79	5,41	5,15	(0,95)
1,02	6,50	6,12	6,98	(1,14)

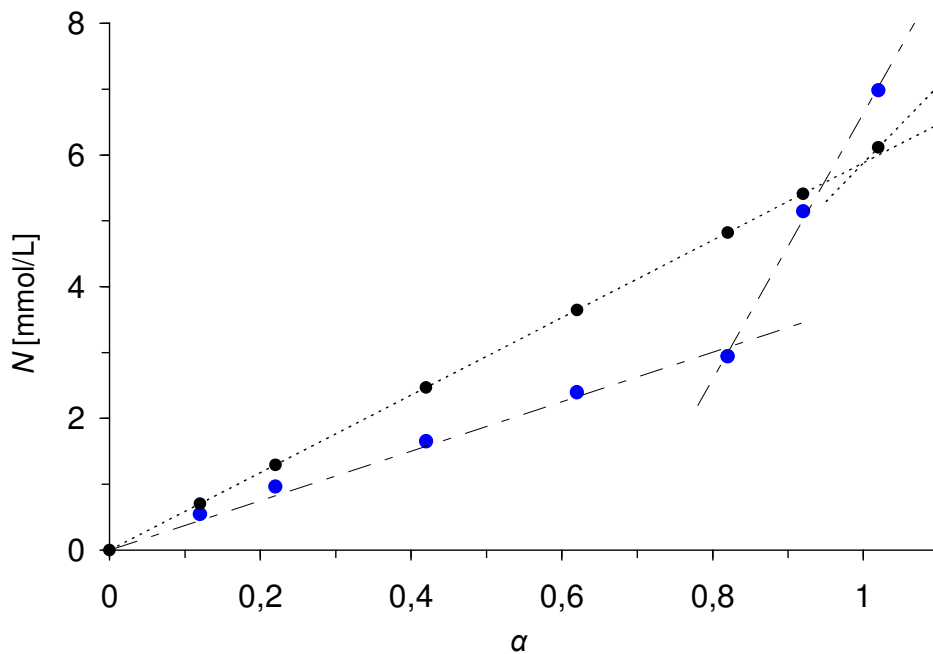


Abbildung 7.15: Auftragung der gemessenen (●) und der nach Gleichung (7.4) berechneten (●-) Teilchenzahl N_g des Precursor-Polymeren **71** gegen den Protonierungsgrad α . Lineare Regressionsgerade (---) durch die Messwerte (●) von $0 < \alpha < 0,82$ bzw. $\alpha > 0,82$

In Abbildung 7.15 ist zu erkennen, dass im Bereich von $\alpha = 0,12$ bis $0,82$ eine zunehmende Kondensation der Bromidionen am Polyelektrolyten erfolgt. Dies wird durch die immer stärkere Abweichung der Messwerte (●) von den über die Einwaage von **71** berechneten Werten (●) deutlich. Der osmotische Koeffizient fällt in diesem Bereich zwischen $0,12 < \alpha < 0,82$ von $\phi = 0,78$ auf $0,61$ ab. Das heißt, dass bei einer Protonierung von 82% der Aminogruppen etwa 39% der insgesamt vorhandenen Bromidionen am Polyelektrolyt

kondensiert sind. Bei der weiterer Säurezugabe oberhalb $\alpha = 0,82$ beobachtet man einen starken Anstieg des osmotischen Koeffizienten ϕ . Dieser Anstieg (- — -) ist wesentlich ausgeprägter als durch die Zugabe der Säure zu erwarten war (-●-). Für die zu große Steigung sind vermutlich Messfehler verantwortlich, die im Bereich der nahezu vollständigen Protonierung der Aminogruppen aufgrund der sehr hohen Konzentration von geladenen Teilchen auftreten. Deswegen ist eine weitere Interpretation des sehr steilen Anstiegs des osmotischen Koeffizienten ϕ ab der HBr-Zugabe von $\alpha > 0,82$ nach heutigem Stand des Wissens nicht möglich. Eine ausführliche Diskussion der erhaltenen Messergebnisse bezüglich der Gegenionenkondensation an **71** im Vergleich zu den schwachen flexiblen Polyethylenimin-Polyelektrolyten sowie zum starken kettensteifen Polyelektrolyten erfolgt in Kapitel 7.6.2.

7.4.4 Untersuchung der Gegenionenkondensation am kettensteifen Polyelektrolyten **101**

Zur Untersuchung der Gegenionenkondensation an kettensteifen starken Polyelektrolyten wurde auf den während der Promotionsarbeit von P. Wittmeyer⁹⁷ synthetisierten Polyelektrolyt **101** (Abbildung 7.16) zurückgegriffen.

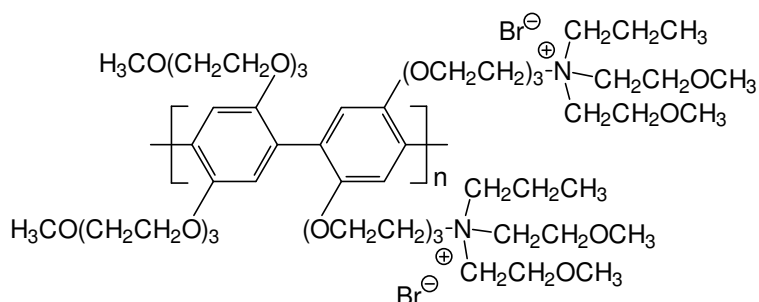


Abbildung 7.16: Strukturformel des Polyelektrolyten **101**

Das Ziel der Untersuchung war, die Ergebnisse mit denen des schwachen kettensteifen PPP-Polyelektrolyten **71** zu vergleichen und mit Hilfe von Modellen zu analysieren.

Vor der dampfdruckosmotrischen Messung wurde auch **101** intensiv durch Ultrafiltration gereinigt. Mit der aus der Ultrafiltration erhaltenen Stammlösung ($c_p = 1,96$ g/L), deren Konzentration nach Gefriertrocknen gravimetrisch bestimmt wurde, wurde durch Einwiegen und Verdünnen der Lösung mit Wasser eine Konzentrationsreihe hergestellt. Aufgrund von starken Produktverlusten bei der Ultrafiltration konnte nur bei sehr niedrigen Konzentrationen und damit in einem sehr engen Konzentrationsfenster von $N_g = 1,58$ bis $2,62$ mmol/L gemessen werden.

Die Auswertung der Messergebnisse erfolgte in Analogie zum quarternisierten Polyethylenimin **95** (Kapitel 7.4.2). Zur Ermittlung der Teilchenzahl N_g wurde auf Gleichung

(7.9) zurückgegriffen. Die dafür benötigte Zahl an Stickstoffatomen pro Wiederholungseinheit beträgt $\nu = 2$ (siehe Abbildung 7.16). Der in Gleichung (7.9) enthaltene Quaternisierungsgrad des Polyelektrolyten wurde mit der Hilfe der NMR-Spektroskopie zu $\alpha^* = 0,8$ bestimmt. Das heißt, dass 80 % der Aminogruppen am kettensteifen Polyelektrolyten eine positive Ladung tragen. Die Messergebnisse sowie die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tabelle 7.12 zusammengefasst und in Abbildung 7.17 graphisch dargestellt.

Tabelle 7.12: Dampfdruckosmotrisch gemessene Osmolalitäten von **101** in Wasser sowie osmotischer Koeffizient ϕ von **101**, der sich aus der Anzahl aktiver Teichen N_t in der jeweiligen Probe durch die über Einwaage von **101** berechnete Teilchenzahl N_g ergibt (Gleichung (7.3))

N_g [mmol/L]	Osmolalität [mOsm/kg]	N_t [mmol/L]	ϕ
1,58	0,52	0,55	0,35
1,89	0,69	0,74	0,39
2,21	1,03	1,11	0,50
2,62	1,20	1,29	0,49

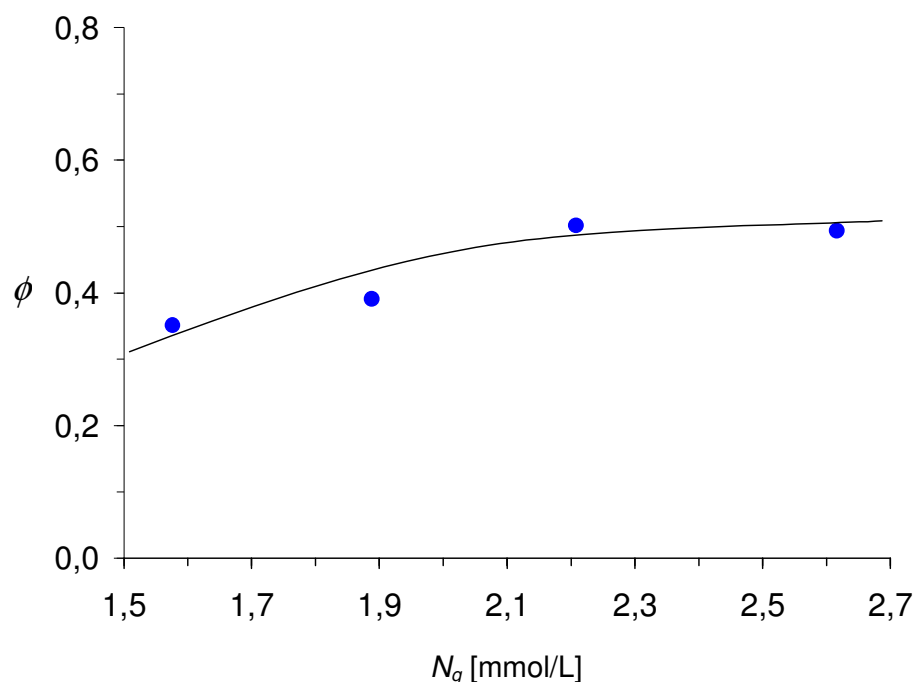


Abbildung 7.17: Auftragung der experimentell bestimmten osmotischen Koeffizienten ϕ (●) von Polyelektrolyt **101** gegen die Gesamtzahl von Teilchen N_g in der Polyelektrolytlösung

Aus Abbildung 7.17 wird ersichtlich, dass der osmotische Koeffizient ϕ mit zunehmender Polyelektrolyt-Konzentration einen konstanten Wert anzunehmen scheint: Er steigt im gemessenen Konzentrationsbereich von $\phi = 0,35$ auf 0,5 an, d. h. das 65 bis 50 % der

Bromid-Gegenionen an **101** kondensiert sind. Die sich andeutende Konstanz der Messwerte bei Polyelektrolytkonzentrationen zwischen $2,2 \text{ mmol/L} < N_g < 2,7 \text{ mmol/L}$ lässt darauf schließen, dass sich in diesem Bereich eine Erhöhung der Konzentration, d. h. eine Erhöhung der Ionenstärke der Lösung, nicht auf die Gegenionenkondensation auswirkt. Die niedrigeren Werte für ϕ im Fall der ersten zwei Messwerte ($N_g < 2,2 \text{ mmol/L}$) könnten auf Messfehler, die bei dieser kleinen Anzahl an Teilchen in der Lösung verstärkt auftreten, zurückgeführt werden. Des Weiteren könnten die geringeren ϕ -Werte auch dadurch erklärt werden, dass sich im Bereich sehr hoher Verdünnung der Lösung der Polyelektrolyteffekt besonders stark auswirkt. Das heißt, dass in diesem Konzentrationsbereich die geringe Ionenstärke zu einer besonders geringen Abschirmung der positiven Ladungen auf der Polymerkette führt. Die Folge davon wäre eine erhöhte Gegenionen-kondensation. Sowohl der Abfall des osmotischen Koeffizienten ϕ bei extrem kleinen Polyelektrolytkonzentrationen ($N_g < 2 \text{ mmol/L}$) als auch die Konstanz der Messwerte im Bereich kleiner Konzentrationen ($2 \text{ mmol/L} - 12 \text{ mmol/L}$)²¹ steht in Übereinstimmung mit literaturbekannten Experimenten an kettensteifen Polyelektrolyten^{21,22,256} und Berechnungen mit Hilfe des *Poisson-Boltzmann*-Zellmodells. Letztlich wird aber erst die Untersuchung der Gegenionen-kondensation in einem deutlich größeren Konzentrationsfenster die Details hinsichtlich des Verlaufs des osmotischen Koeffizienten ϕ als Funktion der Abschirmung der ionischen Gruppen deutlich machen^{22,256}. Ein Vergleich der an **101** beobachteten Gegenionen-kondensation mit der beim schwachen PPP-Polyelektrolyten **71**, beim starken flexiblen Polyethylenimin-Polyelektrolyten **95** sowie mit Voraussagen des *Poisson-Boltzmann*-Zellmodells erfolgt in Kapitel 7.4.2.

7.5 Untersuchungen der Gegenionenkondensation mittels Membranosmometrie

Ein Ziel der Untersuchung des PPP-Polyelektrolyten **101** (Abbildung 7.16) mit Hilfe der Membranosmometrie war der direkte Vergleich der Messwerte mit denen des von Blaul *et al.*²¹ untersuchten PPP-Polyelektrolyten **20** (Schema 1.4). Da Polyelektrolyt **20** mit $\xi = 3,4$ annähernd den doppelten Ladungsparameter von **101** ($\xi = 1,35$) aufweist, sollte es möglich sein, die Gegenionenkondensation an kettensteifen Systemen in Abhängigkeit der Ladungsdichte zu studieren. Auch sollten die an **101** mittels Membranosmometrie bestimmten osmotischen Koeffizienten ϕ mit den aus der Dampfdruckosmometrie sowie den aus der Potentiometrie⁹⁷ erhaltenen verglichen werden. So sollten Spezifika der einzelnen Methoden zur Bestimmung von ϕ erkannt werden.

Um sicherzustellen, dass der PPP-Polyelektrolyt **101** keine niedermolekularen Verunreinigungen enthielt, wurde auf die ultrafiltrierte, wässrige Stammlösung ($c_p = 1,57$ g/L) zurückgegriffen, die auch bei der dampfdruckosmotrischen Messung benutzt wurde (Kapitel 7.4.4). Durch Verdünnen der Stammlösung mit bidestilliertem Wasser wurde eine Konzentrationsreihe von acht Lösungen hergestellt ($c_p = 0,19$ bis $1,57$ g/L). Bei den anschließenden Messungen wurde zunächst die Messzelle des Osmometers mehrmals mit Wasser gespült, bis die Basislinie konstant blieb. Dann wurden ca. 0,4 mL der Lösung mit der höchsten Polyelektrolytkonzentration (Abbildung 7.18: ▲, $c_p = 1,57$ g/L) eingespritzt. Der Einspritzvorgang wurde dreimal wiederholt, bis ein konstanter Enddruck erreicht war. Dieses mehrmalige Einspritzen war nötig, da es durch Diffusion des Lösungsmittels auf die Lösungsseite zu Verdünnungseffekten kommt. Durch anschließendes mehrmaliges Einspritzen von Wasser in die Messzelle wurde wieder ein konstanter Nullwert erreicht. Danach wurde der osmotische Druck der acht hergestellten Polyelektrolyt-Lösungen unterschiedlicher Konzentration nacheinander bestimmt, wobei mit der niedrigsten Konzentration begonnen wurde (Abbildung 7.18: ●, $c_p = 0,19 - 1,57$ g/L). Am Ende wurde die Messzelle erneut mit Wasser gespült, bis wieder eine konstante Basislinie vorlag. Die Messergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 7.13 wiedergegeben und in Abbildung 7.18 dargestellt, wobei der osmotische Koeffizient ϕ mit Hilfe von Gleichung (6.49) und (6.50) unter Vernachlässigung der Polyionenkonzentration n_p aus dem gemessenen osmotischen Druck berechnet wurde. Das in Abbildung 7.18 dargestellte *Manning*-Limit (---) wurde mit Hilfe von Gleichung (6.11) berechnet.

Tabelle 7.13: Osmotischer Koeffizient ϕ von **101** in Wasser, der sich aus der Einwaage- c_p bzw. Teilchenkonzentration N_g von **101** sowie dem aus der Höhe der Wassersäule h im Osmometer berechneten osmotischen Druck Π ergibt (Gleichung 6.49 und 6.50)

Probe	c_p [g/L]	$N_g \cdot 10^{-3}$ [eq/L]	$h \cdot 10$ [m]	Π [Pa]	ϕ
1	0,19	0,31	4,60	45,1	0,58
2	0,38	0,63	8,39	82,2	0,52
3	0,57	0,94	11,00	107,8	0,46
4	0,76	1,26	13,07	128,1	0,41
5	0,95	1,58	15,21	149,1	0,38
6	1,14	1,90	17,37	170,2	0,36
7	1,32	2,20	18,68	183,1	0,34
8	1,57	2,62	21,69	212,6	0,33

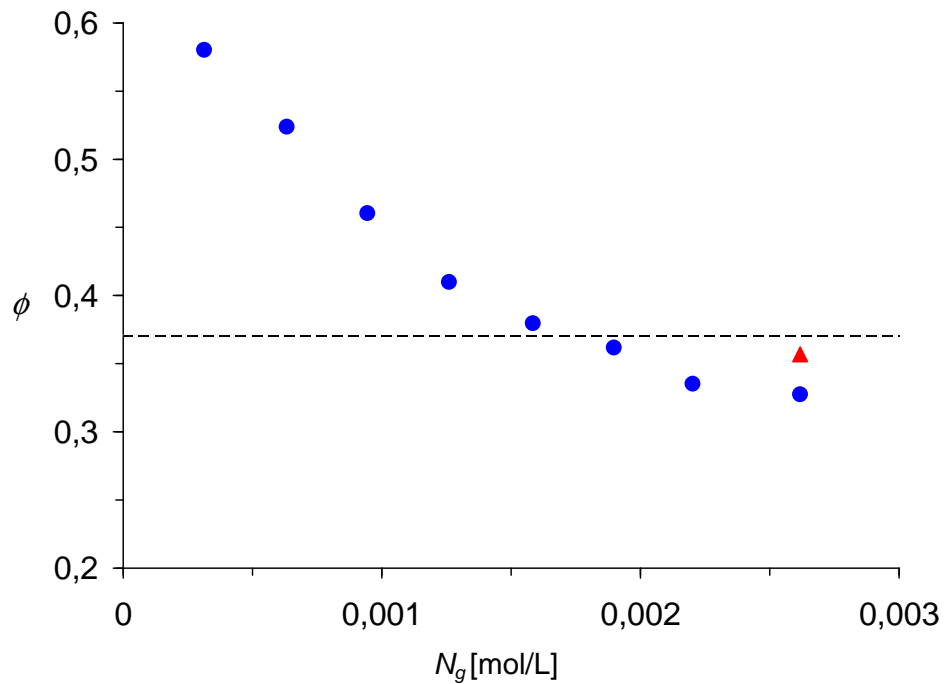


Abbildung 7.18: Auftragung der experimentell bestimmten osmotischen Koeffizienten ϕ von **101** (•, ▲) gegen die gesamte Anzahl von Teilchen N_g in der Polyelektrolytlösung. Die gestrichelte Linie stellt das Manning-Limit von **101** dar

In Abbildung 7.18 ist zu erkennen, dass der osmotische Koeffizient von $N_g = 0,0003$ bis $0,002$ mol/L von $\phi = 0,58$ auf $0,36$ stark abfällt. Bei den letzten zwei Messpunkten mit der höchsten Konzentration scheint sich eine Konstanz des osmotischen Koeffizienten ϕ einzustellen, der einen Wert von $\phi = 0,33$ annimmt. Dies würde bedeuten, dass die mit der Erhöhung der Polyelektrolytkonzentration einhergehende Erhöhung der Ionenstärke der Lösung sich im untersuchten Konzentrationsbereich nicht auf die Gegenionenkonensation auswirkt. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den bisher bekannten Untersuchungen an vollständig dissoziierten Polyelektrolyten¹⁹⁷. Eine gute Korrelation ergibt sich weiterhin zu den Messungen von Blaul *et al.*²¹ am PPP-Polyelektrolyten **20**, der ebenfalls im Bereich kleiner Polyelektrolytkonzentrationen ($N_g = 0,002$ mol/L - $0,012$ mol/L) eine Konstanz für ϕ bei wachsender Ionenstärke der Lösung beobachtete.

Der starke Abfall des osmotischen Koeffizienten ϕ zu Beginn der Messung ($N_g = 0,0003$ bis $0,002$ mol/L) ist im Vergleich zu literaturbekannten Daten eher ungewöhnlich und betrifft eine sehr kontroverse Diskussion in der Polyelektrolytforschung: Ein mit zunehmender Verdünnung ansteigender osmotischer Koeffizient ϕ , wie in Abbildung 7.18 ersichtlich, würde bedeuten, dass bei weiterer Verdünnung der schon sehr niedrig konzentrierten Polyelektrolytlösung der Anteil an kondensierten Gegenionen langsam abnimmt. Man spricht in diesem Fall von einer „Wegverdünnung“ der Gegenionen. Dies wäre dadurch zu erklären, dass die thermische Energie eines freien Gegenions bei zunehmender Verdünnung der Lösung gegenüber den elektrostatischen Wechselwirkungen zunehmend an Dominanz gewinnt („Entropieeffekt“). Die experimentellen Befunde aus Abbildung 7.18 stimmen mit der Theorie von Nyquist *et al.*¹⁹⁵ überein, die bei unendlicher Verdünnung einer Lösung kettensteifer Polyelektrolyte annehmen, dass die Gegenionen zunehmend frei werden und schließlich ein osmotischer Koeffizient von $\phi = 1$ („Limit“) erhalten wird. Der Anstieg des osmotischen Koeffizienten ϕ im Bereich von Polyelektrolytkonzentrationen nahe Null steht andererseits aber in Gegensatz zu literaturbekannten Messungen²¹ mittels Membranosmometrie am kettensteifen PPP-Polyelektrolyt **20** ($\xi = 3,4$). Dort wurde im Bereich sehr hoher Verdünnung ein leicht abfallender osmotischer Koeffizient ϕ erhalten. Dies ließe sich zwangsläufig als ein Effekt der sehr geringen Ionenstärke erklären: Eine Abnahme der Polyelektrolytkonzentration führt aufgrund der abnehmenden Ionenstärke zu einem wachsenden repulsiven Potential der Ladungen auf der Polymerkette und damit einem steigenden Anteil an kondensierten Gegenionen. Diese Beobachtung korreliert mit der *Poisson-Boltzmann*-Theorie, die bei unendlicher Verdünnung annimmt, dass die Gegenionen zunehmend kondensieren und schließlich das sogenannte *Manning-Limit* ($1/2\xi$) erreicht wird¹⁹⁷. Nicht vergessen werden darf aber auch, dass diese Messungen bei äußerst geringen Konzentrationen erfolgten und daher mit nicht mehr zu vernachlässigenden Fehlern behaftet sind. Aus diesen Ergebnissen geht auch hervor, dass es trotz intensiver Forschung bis heute noch kein generell akzeptiertes Modell gibt, welches die Eigenschaften von Polyelektrolyten in Lösung umfassend beschreibt.

Simulationen von Holm²⁵⁷ an kettensteifen Systemen mit unterschiedlicher Salzkonzentration könnten eine Erklärung für die Diskrepanzen liefern. So wurden von Holm bei minimaler Variation der molekularen Parameter sowie der Ionenstärke sowohl abfallende als auch ansteigende osmotische Koeffizienten ϕ erhalten. Der ungewöhnlich starke Abfall des osmotischen Koeffizienten von $\phi = 0,58$ auf $0,36$ ($\Delta\phi = 0,17$) im Konzentrationsbereich von $N_g = 0,0003$ bis $0,002$ mol/L beim PPP-Polyelektrolyten **101** (Abbildung 7.18) kann aber allein auf Messfehler nicht zurückzuführen sein. Ein weiterer Fehler könnte durch Permeation niedermolekular Bestandteile des Polyelektrolyten durch die semipermeable Membran in der Messzelle des Osmometers liegen. Als Folge dieser Permeation würde ein zu niedriger osmotischer Druck gemessen. Hierfür spricht, dass sich die Messwerte des osmotischen Koeffizienten ϕ der Polyelektrolyt-Probe von **101** höchster Konzentration ($N_g = 2,62 \cdot 10^{-3}$ mol/L) zu Beginn ($\phi = 0,36$, ▲) und am Ende der Messung ($\phi = 0,33$, ●) unterscheiden ($\Delta\phi = 0,03$). Dagegen spricht andererseits, dass das Polymer zuvor mittels Ultrafiltration gereinigt wurde. Eine ausführliche Diskussion des erhaltenen Messergebnisses an **101** erfolgt in Kapitel 7.6.2.

7.6 Diskussion der Messergebnisse

7.6.1 Fehlerdiskussion

7.6.1.1 Messungen mittels ionenselektiver Elektrode

Die am schlechtesten einschätzbare Fehlerquelle bei der Bestimmung der Gegenionenaktivität mit Hilfe der bromidselektiven Elektrode liegt im experimentell nicht zugänglichen Diffusionspotential^{1,234}. Über einen möglichen Messfehler durch Wechselwirkung der hochgeladenen Polyionen mit der Elektrode ist in der Literatur bisher nichts bekannt. So kann für **91d** kein signifikanter Unterschied im Aktivitätskoeffizienten γ_P zwischen HBr-Hin- und NaOH-Rücktitration im Bereich von $0,67 < \gamma_P < 0,50$ gefunden werden. Eine weitere Fehlerquelle liegt in der Konzentrationsbestimmung der untersuchten Polybase **91d**. Durch intensive Reinigung mittels Ultrafiltration konnte der durch Verunreinigungen hervorgerufene Einwaagefehler minimiert werden. Die Bestimmung der Aminkonzentration erfolgte dann mit Hilfe der Elementaranalyse an gefriergetrockneten Proben der gereinigten Polyethyleniminlösung. So kann ein maximaler Fehler für die Aminkonzentration der wässrigen Lösungen von $\pm 0,21$ mmol/L ($c_N = 2,1$ mmol/L) bzw. $\pm 2,1$ mmol/L ($c_N = 21$ mmol/L) angenommen werden.

Insgesamt lässt sich damit für den Aktivitätskoeffizienten γ_P des maximal möglichen Protonierungszustandes der Polybase **91d** ein Fehlerbereich von $\pm 0,2$ abschätzen. Bei kleiner werdenden Protonierungsgraden nimmt dieser Fehler stetig zu.

7.6.1.2 Messungen mit Dampfdruckosmometrie

Der Fehler bei der Konzentrationsbestimmung der vermessenen wässrigen Lösungen der flexiblen Polyelektrolyte **84**, **85** und **91d** entspricht dem der potentiometrischen Messungen, da die gleichen Stammlösungen verwendet wurden. Für die kettensteifen Systeme **71** und **101** kann bei der Konzentrationsbestimmung der Stammlösungen ein relativer Fehler von 1 % angenommen werden. Hier erfolgte die Konzentrationsbestimmung nach intensiver Reinigung mittels Ultrafiltration gravimetrisch.

Der Fehler bei der Bestimmung der Osmolalität der Polyelektrolytlösungen konnte aufgrund von Mehrfachmessungen (4-10 Messungen) und der langen Messzeit (6 Minuten) der jeweiligen Konzentrationen stark reduziert werden. Der maximale Fehler bei hohen Protonierungsgraden α bzw. hoher Anzahl von Teilchen in der Polyelektrolytlösung N_g beträgt für die flexiblen Systeme 2,5 %, für die kettensteifen Systeme 5 %. Bei kleiner werdenden Protonierungsgraden α bzw. Teilchenzahlen N_g ergibt sich eine stetige Vergrößerung des Messfehlers.

7.6.1.3 Messungen mit Membranosmometrie

Bei der Messung des osmotischen Druckes kann aufgrund der vermutlich auftretenden Permeation von niedermolekularen Molekülen durch die semipermeable Membran und der damit verbundenen leichten Druckschwankungen ein maximal möglicher Fehler von 15 % abgeschätzt werden. Als relativer Fehler bei der Konzentrationsbestimmung der Stammlösung kann ein Maximalwert von 1 % angesetzt werden. Da beide Werte linear in die Betrachtung des reduzierten osmotischen Druckes eingehen, erhält man einen relativen Gesamtfehler von 16 %, der sich im osmotischen Koeffizienten fortsetzt.

7.6.2 Vergleich mit der Theorie und mit Literaturdaten

Nächstes Ziel sollte sein, die experimentellen Daten zur Gegenionenkondensation bei den verschiedenen Polyelektrolyten mit Vorhersagen der Theorie zu vergleichen. Hierbei wurde vor allem auf die *Manning*-Theorie und das *Poisson-Boltzmann*-(PB)-Zellmodell zurückgegriffen. Die *Manning*-Theorie erlaubt allerdings keine quantitativen Aussagen zur Gegenionenkondensation, da sie nur für unendlich verdünnte Lösungen gilt. Sie kann aber exzellent als qualitative Richtlinie benutzt werden. Hingegen sollte es mit Hilfe des PB-Zellmodells möglich sein, die experimentellen Daten quantitativ zu beschreiben (Gleichung (6.13)). Neben dem theoretischen Vergleich sollten die Ergebnisse der schwachen denen der starken Polyelektrolyte gegenübergestellt sowie die Messmethoden (ionenselektive Elektrode (ISE), Dampfdruck- und Membranosmometrie) miteinander verglichen werden.

Um die Messergebnisse mit theoretischen Vorhersagen vergleichen zu können, müssen die strukturellen Parameter der betrachteten Polyelektrolyte bekannt sein. Die entscheidende Größe ist hierbei der Ladungsparameter ξ , der durch den Quotienten aus *Bjerrum*-Länge l_B und dem axialen mittleren Ladungsabstandes b auf der Polymerkette gegeben ist (Gleichung (6.7)). Für die kettensteifen Polyelektrolyte **71** bzw. **101** konnten die strukturellen Parameter mit Hilfe des Computerprogramms TINKER 4.1²⁵⁸ zugänglich gemacht werden: Der mittlere Abstand der Ladungen von der Zylinderachse beträgt $a_P = 13 \text{ \AA}$. Die Länge der Wiederholungseinheit von **71** bzw. **101** ist $8,5 \text{ \AA}$. Teilt man die Länge der Wiederholungseinheit durch die mittlere Anzahl an Ladungen pro Wiederholungseinheit, erhält man den mittleren axialen Ladungsabstand b auf der Polymerkette. Dies kann in Abhängigkeit vom Protonierungsgrad α bzw. Quaternisierungsgrad α^* erfolgen. Da jede Wiederholungseinheit zwei Aminofunktionalitäten enthält, lässt sich die mittlere Anzahl an Ladungen pro Wiederholungseinheit mit Hilfe der Formel $2 \cdot \alpha$ für **71** bzw. mit $2 \cdot \alpha^*$ für **101** berechnen. Schließlich kann man aus der *Bjerrum*-Länge ($l_B = 7,15 \text{ \AA}$ in H_2O bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$) und dem axialen mittleren Ladungsabstandes b ($\xi = l_B/b$) den jeweiligen Ladungsparameter ξ berechnen. Zur besseren Übersicht sind die strukturellen Parameter der Systeme **71** bzw. **101** sowie des literaturbekannten PPP-Polyelektrolyten **20** von Blaul²¹ in Tabelle 7.14 zusammengestellt.

Tabelle 7.14: Strukturelle Parameter a_p , b und ξ der untersuchten Polyelektrolyt-Systeme **71** und **101** als Funktion des Protonierungs- bzw. Quaternisierungsgrades bei einer Messtemperatur von 37 °C (Dampfdruckosmometrie) und 40 °C (Membranosmometrie) sowie des literaturbekannten²¹ PPP-Polyelektrolyten **20** bei einer Messtemperatur von 40 °C (Membranosmometrie)

Polyelektrolyt	α bzw. α^*	a_p [Å]	b [Å]	ξ
71	$0 < \alpha < 1$	13	$4,25 \cdot \alpha^{-1}$	$1,68 \cdot \alpha$
101	$\alpha^* = 0,8$	13	5,31	1,35
20	$\alpha^* = 1$	7	2,15	3,40

α Protonierungsgrad
 α^* Quaternisierungsgrad
 a_p mittlerer Abstand der Ladungen vom Polyion
 b axialer mittlerer Ladungsabstand auf der Polyelektrolytkette
 ξ Ladungsparameter

Für das flexible Polyethylenimin **85** sowie das quaternisierte Polyethylenimin **95** wurde zur Berechnung von ξ auf literaturbekannte Daten zurückgegriffen. Der charakteristische Ladungsparameter ξ für die beiden flexiblen Polyelektrolyte kann folgendermaßen bestimmt werden: Die Länge der Wiederholungseinheit von **85** bzw. **95** beträgt $3,74 \text{ Å}^{213}$. Teilt man auch hier die Länge der Wiederholungseinheit durch die mittlere Anzahl an Ladungen pro Wiederholungseinheit (für **85** = α ; für **95** = α^*), erhält man den mittleren axialen Ladungsabstand b auf der Polymerkette in Abhängigkeit vom Protonierungsgrad α bzw. Quaternisierungsgrad α^* . Der Ladungsparameter ξ ergibt sich dann durch Division von b durch die Bjerrum-Länge l_B . Die strukturellen Parameter von **85** bzw. **95** sind in Tabelle 7.15 zusammengefasst, wobei berücksichtigt werden muss, dass diese aufgrund der verzweigten Kettenarchitektur von **85** bzw. **95** nur eine Näherung darstellen.

Tabelle 7.15: Strukturelle Parameter a_p , b und ξ der untersuchten Polyelektrolyt-Systeme **85** und **95** als Funktion des Protonierungs- bzw. Quaternisierungsgrades bei einer Messtemperatur von 37 °C

Polyelektrolyt	α bzw. α^*	b [Å]	ξ
85	$0 < \alpha < 0,67$	$3,74 \cdot \alpha^{-1}$	$1,91 \cdot \alpha$
95	$\alpha^* = 0,8$	4,68	1,53

α Protonierungsgrad
 α^* Quaternisierungsgrad
 a_p mittlerer Abstand der Ladungen vom Polyion
 b axialer mittlerer Ladungsabstand auf der Polyelektrolytkette
 ξ Ladungsparameter

In Abbildung 7.19 sind die in Kapitel 7.4 mit Hilfe der Dampfdruckosmometrie (Dreiecke) ermittelten osmotischen Koeffizienten ϕ des schwachen PPP-Polyelektrolyten **71** und des schwachen Polyethylenimin-Polyelektrolyten **85** gegen den beim jeweiligen Protonierungsgrad α berechneten Ladungsparameter ξ aufgetragen (siehe Tabelle 7.14 bzw. 7.15). Außerdem sind zum Vergleich die Aktivitäten der Gegenionen (Vierecke) des kettensteifen Polyelektrolyten **71**⁹⁷ sowie die literaturbekannten osmotischen Koeffizienten ϕ von Polyacrylat¹⁹⁷, das mittels Membranosmometrie (Kreise) untersucht wurde, dargestellt. Die durchgezogene Linie stellt das mit Hilfe von Gleichung (6.11) bzw. (6.12) berechnete *Manning-Limit* des osmotischen Koeffizienten ϕ dar, die gestrichelte Linie das mittels Gleichung (6.15) bzw. (6.16) berechnete *Manning-Limit* des Aktivitätskoeffizienten γ_P .

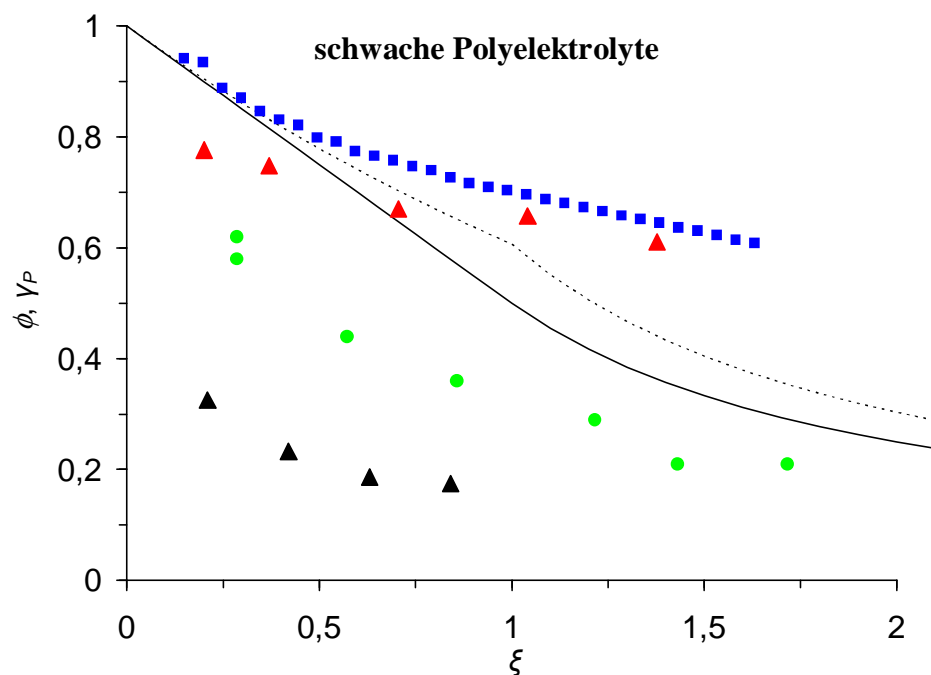


Abbildung 7.19: Osmotischer Koeffizient ϕ bzw. Aktivitätskoeffizient γ_P , aufgetragen gegen den Charge-Parameter ξ . Dampfdruckosmotrische Untersuchungen: **71** (\blacktriangle), **85** (\blacktriangle); Membranosmotrische Untersuchung: Polyacrylat (\bullet)¹⁹⁷; Aktivitätsuntersuchung: **71** (\blacksquare)⁹⁷. Die durchgezogene Linie stellt das *Manning-Limit* von ϕ , die gestrichelte Linie das *Manning-Limit* von γ_P dar

In Abbildung 7.19 ist zu erkennen, dass beim PPP-Polyelektrolyten **71** die osmotischen Koeffizienten ϕ (\blacktriangle), die in dieser Arbeit mittels Dampfdruckosmometrie bestimmt wurden, ab einem Ladungsparameter von $\xi > 0,6$ über dem berechneten *Manning-Limit* (—) liegen. Daraus kann man ableiten, dass die erhaltenen Werte als durchaus realistisch anzusehen sind, da das *Manning-Limit* theoretisch die untere Grenze des osmotischen Koeffizienten ϕ bei unendlich verdünnten Lösungen darstellt. Reale Lösungen sollten danach aufgrund der höheren Ionenstärke und der daraus resultierenden stärkeren Abschirmung der Ladungen immer einen höheren osmotischen Koeffizienten ϕ aufweisen. Es wird aber auch ersichtlich, dass die Messwerte von **71** ($\alpha > 0,6$) sehr deutlich über dem

Manning-Limit liegen ($\Delta\phi \approx 0,25$). Dies bedeutet, dass scheinbar wesentlich weniger Gegenionen am Polyelektrolyten kondensieren als nach dem Modell zu erwarten wäre. Hierbei kann ausgeschlossen werden, dass die gegenüber der *Manning*-Vorhersage deutlich höheren ϕ -Werte von **71** in einer unzureichenden Verdünnung, d. h. einer hohen Ionenstärke der Lösung, begründet sind, da die Messung bei sehr kleinen Konzentrationen (HBr-Titration: $0,71 \text{ mmol/L} < n_{Br^-} < 6,12 \text{ mmol/L}$) durchgeführt wurde. Eine ausführliche Diskussion der Ursachen der Diskrepanzen erfolgt später in diesem Kapitel. Für kleinere Protonierungsgrade ($\xi < 0,6$) des schwachen PPP-Polyelektrolyten **71** (▲) kann aufgrund des großen Messfehlers keine präzise Aussage bezüglich des osmotischen Koeffizienten ϕ gemacht werden. Vergleicht man die dampfdruckosmotrischen Messergebnisse (▲) von **71** mit denen der literaturbekannten ionenselektiven Messung⁹⁷ (■), so fällt auf, dass die Messwerte für $\xi > 0,6$ sehr gut korrelieren. Die etwas höheren Werte der ionenselektiven Messung stimmen mit den Vorhersagen der *Manning*-Theorie überein. Diese besagt, dass der Aktivitätskoeffizient γ_P der Gegenionen (---) bei gleichem Ladungsparameter ξ größere Werte liefert als der osmotische Koeffizient ϕ (—) (Gleichung 6.17). Der von *Manning* berechnete Faktor von 1,21 zwischen γ_P und ϕ (Gleichung 6.17) ist im Experiment mit 1,07 nur wenig kleiner. Bei einem Ladungsparameter $\xi < 0,6$ treten wiederum aufgrund des hohen Messfehlers sowohl bei der Dampfdruckosmometrie als auch der ionenselektiven Messung größere Abweichungen zwischen γ_P und ϕ auf. Eine ausführlichere Methodendiskussion folgt am Ende dieses Kapitels.

Betrachtet man die dampfdruckosmotrischen Untersuchungen am Polyethylenimin **85** (▲), so kann man erkennen, dass die osmotischen Koeffizienten ϕ wesentlich niedriger liegen als die des kettensteifen Systems (▲). Sie liegen sogar deutlich unterhalb des berechneten *Manning*-Limits (—). Dies kann folgendermaßen erklärt werden: Die *Manning*-Theorie betrachtet jedes Polyion als unendlich langes Stäbchen. Im Fall des flexiblen und verzweigten Polyethylenimins ist diese Voraussetzung definitiv nicht erfüllt. In Wirklichkeit muss eine deutlich höhere effektive Ladung (effektiver Ladungsparameter ξ_{eff}) angenommen werden^{1,194}. Dadurch „sieht“ das Gegenion eine höher geladene Kette als bei gestreckter Konformation. Vergleicht man die ermittelten Werte (▲) mit denen des ebenfalls flexiblen und ebenfalls schwach verzweigten Polyacrylats (●)¹⁹⁷ (Abbildung 7.19), so kann man erkennen, dass die osmotischen Koeffizienten ϕ für **85** immer noch deutlich niedriger sind. Als Ursache hierfür können die vielen Verzweigungen innerhalb der Polyethyleniminkette verantwortlich gemacht werden. Die Verzweigungen führen trotz der intramolekularen Abstoßung gleicher Ladungen auf der Polymerkette zu einer sehr kompakten, wenig expandierten Knäuelstruktur und damit zu einer im Vergleich zum weitgehend linearen Polyacrylat höheren effektiven Ladung. Entsprechend wird in der Literatur schon von einer maximalen Aufweitung der Polymerketten berichtet, wenn lediglich 25 % der Aminogruppen eine Ladung tragen²⁵⁹.

In Abbildung 7.20 sind die osmotischen Koeffizienten ϕ des starken PPP-Polyelektrolyten **101** ($\xi = 1,35$, \blacktriangle : Dampfdruckosmometrie, \bullet : Membranosmometrie, \blacksquare : ISE⁹⁷) sowie des starken Polyethylenimin-Polyelektrolyten **95** ($\xi = 1,53$, \blacktriangle : Dampfdruckosmometrie) in Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration an Teilchen N_g , d. h. der Ionenstärke der Lösung, aufgetragen. Außerdem sind die literaturbekannten osmotischen Koeffizienten ϕ des starken PPP-Polyelektrolyten **20**²¹ (\bullet , $\xi = 3,4$) eingezeichnet. Die durchgezogenen Linien entsprechen mit Hilfe des *Poisson-Boltzmann*-Zellmodells berechneten theoretischen Kurven für einen Ladungsparameter von $\xi = 1,35$ (obere Kurve) und $\xi = 3,4$ (untere Kurve). Die obere bzw. untere gestrichelte Linie stellt das mittels Gleichung (6.11) berechnete *Manning-Limit* für einen Ladungsparameter von $\xi = 1,35$ bzw. $\xi = 3,4$ dar.

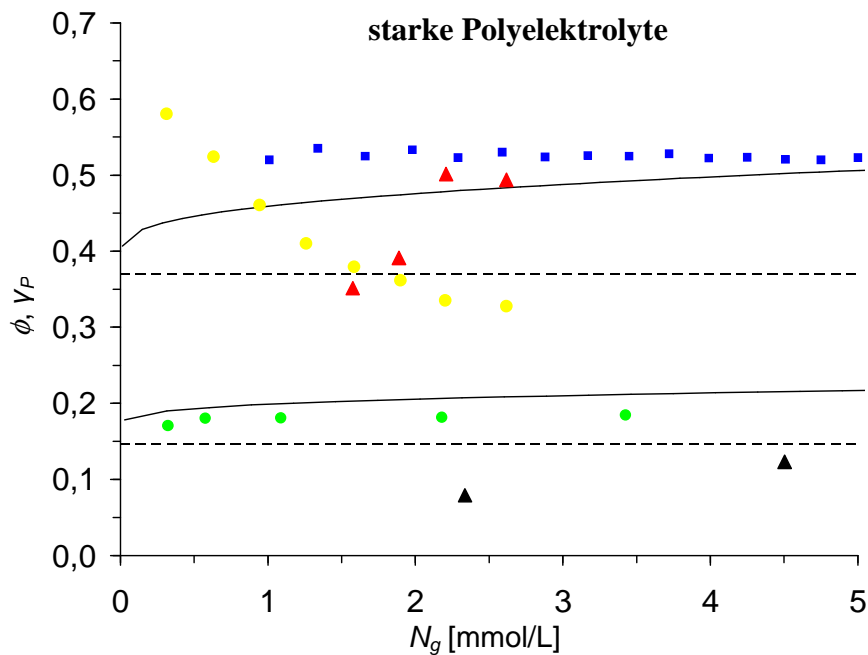


Abbildung 7.20: Osmotischer Koeffizient ϕ bzw. Aktivitätskoeffizient γ_P , aufgetragen gegen die Gesamteilchenkonzentration N_g . Dampfdruckosmometrische Untersuchungen: **101** (\blacktriangle), **95** (\blacktriangle); Membranosmometrische Untersuchungen: **101** (\bullet), **20** (\bullet)²¹; Aktivitätsuntersuchungen: **101** (\blacksquare)⁹⁷. Die durchgezogenen Linien stellen die mit Hilfe des *Poisson-Boltzmann*-Zellmodell berechneten theoretischen Kurven, die gestrichelten Linien das *Manning-Limit* des osmotischen Koeffizienten für einen Ladungsparameter von $\xi = 1,35$ (obere Kurve bzw. Linie) und $\xi = 3,4$ (untere Kurve bzw. Linie) dar

In Abbildung 7.20 kann man erkennen, dass die in dieser Arbeit mittels Dampfdruckosmometrie bestimmten osmotischen Koeffizienten ϕ des PPP-Polyelektrolyten **101** (\blacktriangle) vor allem bei erhöhten Teilchenkonzentrationen ($N_g > 2$ mmol/L) sehr gut mit dem *Poisson-Boltzmann*-Zellmodell korrelieren. Das heißt, dass das *PB*-Zellmodell im Bereich dieser Konzentrationen eine nahezu quantitative Beschreibung der experimentellen Ergebnisse liefert. Die gegenüber dem Zellmodell erniedrigten Werte der ersten zwei Messpunkte können auf einen erhöhten Messfehler bei den sehr kleinen Teilchenkonzentrationen zurückgeführt werden. Die experimentellen Ergebnisse und deren gute Übereinstimmung mit dem *PB*-Zellmodell als auch der *Manning*-Theorie werden durch die

literaturbekannte ionenselektive Messung⁹⁷ am gleichen System (■) bestätigt. Daraus wird ersichtlich, dass für $N_g > 2$ mmol/L beide Messmethoden zur Bestimmung der Gegenionenkonensation am starken PPP-Polyelektrolyten **101** nahezu identische Werte liefern. Die in dieser Arbeit durchgeführte membranosmotrische Messung am PPP-Polyelektrolyten **101** (●) zeigt hingegen bei Konzentrationen von $N_g > 2$ mmol/L einen wesentlich kleineren osmotischen Koeffizienten von $\phi \approx 0,35$ als bei der Messung mittels Dampfdruckosmometrie (▲, $\phi \approx 0,5$). Dieser liegt damit sogar unterhalb des *Manning-Limits* ($\phi = 0,37$). Da das *Manning-Limit* theoretisch die untere Grenze für den osmotischen Koeffizienten ϕ bei unendlicher Verdünnung der Lösung darstellen sollte, kann davon ausgegangen werden, dass die Messwerte für **101** (●) zu niedrig sind. Dies könnte folgendermaßen erklärt werden: Aufgrund der Permeation von niedermolekularen Verbindungen (Oligomeren, Salz) durch die semipermeable Membran des Osmometers misst man letztlich einen zu geringen osmotischen Druck, was wiederum einen kleineren osmotischen Koeffizienten ϕ zur Folge hat (siehe Kapitel 7.5). Diese Beobachtung korreliert mit Messungen von Blaul²¹, der bei oligomeren Verunreinigungen im Polyelektrolyten **20** ebenfalls einen wesentlich kleineren osmotischen Koeffizienten ϕ erhielt als unter Abwesenheit dieser oligomeren Bestandteile. Vergleicht man schließlich die in dieser Arbeit am PPP-Polyelektrolyten **101** mit niedriger Ladungsdichte (▲, $\xi = 1,35$, $\phi = 0,5$) durchgeführten Messungen mit denen des Polyelektrolyten **20** hoher Ladungsdichte (●, $\xi = 3,4$, $\phi = 0,18$), so kann man erkennen, dass das *PB-Zellmodell* (—) eine relativ gute Beschreibung der experimentell beobachteten Gegenionenkonensation sowohl für den starken Polyelektrolyten **101** mit mäßiger als auch für den starken Polyelektrolyten **20** mit hoher Ladungsdichte wiedergibt. Für beide Systeme kann näherungsweise ein unveränderter struktureller Ladungsparameter ξ eingesetzt werden. Damit konnte erstmals gezeigt werden, dass das *PB-Zellmodell* bei den starken PPP-Polyelektrolyten über einen recht breiten Ladungsparameterbereich von $1,35 < \xi < 3,4$ mit den experimentellen Ergebnissen korreliert. Minimale Abweichungen vom Modell können dadurch erklärt werden, dass das *PB-Zellmodell* auf einem *Mean-Field*-Ansatz beruht, d. h. Ion-Ion-Korrelationen nicht berücksichtigt werden. So können z. B. Ladungsfluktuationen bei hohen Dichten monovalenter Gegenionen zu Attraktionen von Polyionen beitragen und zu einer Herabsetzung des osmotischen Koeffizienten ϕ führen^{21,194}. Outhwaite *et al.*²⁶⁰ konnten sowohl mit Hilfe von Simulationen als auch im Rahmen der *PB*-Theorie zeigen, dass unter Berücksichtigung aller Ionenkorrelationen die Gegenionenkonzentration an der Zellgrenze, die ϕ bestimmt, um 7-13 % herabgesetzt wird. Unter Beachtung dieses Aspekts könnte auch erklärt werden, warum die osmotischen Koeffizienten ϕ des PPP-Polyelektrolyten **20** hoher Ladungsdichte (●)²¹ im Vergleich zu denen des PPP-Polyelektrolyten **101** niedrigerer Ladungsdichte (▲) etwas unterhalb der mittels des *PB-Zellmodells* (—) berechneten ϕ -Werte liegen (siehe Abbildung 7.20). Es scheint so zu sein, dass bei

den PPP-Systemen mit niedrigem Ladungsparameter ξ den Ion-Ion-Wechselwirkungen eine wesentlich geringere Bedeutung zukommt, als bei denen mit hoher Ladungsdichte. Für den osmotischen Koeffizienten ϕ des quaternisierten Polyethylenimin-Polyelektrolyten **95** (\blacktriangle , $\xi = 1,53$, $\phi = 0,12$) werden – analog den schwachen Polyelektrolyten (siehe Abbildung 7.19) – stark erniedrigte Werte gegenüber dem kettensteifen Polyelektrolyten **101** mit einem vergleichbarem Ladungsparameter ($\xi = 1,35$, $\phi = 0,5$) festgestellt. Dies kann wiederum dadurch erklärt werden, dass bei flexiblen Systemen aufgrund der Krümmung der Polymerkette (helikale Konformation) ein kürzerer effektiver Ladungsabstand und damit eine erhöhte effektive Ladung angenommen werden muss. Vergleicht man die Messwerte des verzweigten flexiblen Polyethylenimin-Polyelektrolyten **95** mit denen linearer Polyelektrolyte^{22,239} sind die Werte immer noch wesentlich niedriger. So wurde der osmotische Koeffizient für das 3,3-Ionenbromid (Abbildung 7.21; $\xi = 1,43$, $b = 4,89$ Å), das bis auf die Verzweigungen in seiner Kettenarchitektur **95** sehr ähnlich ist, mittels Dampfdruckosmometrie von Pohar *et al.*²² zu $\phi = 0,36$ bestimmt.

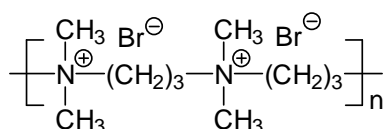


Abbildung 7.21: Strukturformel des 3,3-Ionenbromid²²

Der Grund für die Erniedrigung des osmotischen Koeffizienten ϕ liegt vermutlich wiederum in den Verzweigungen von **95**, da diese zu einer kompakten Molekülstruktur und damit einer hohen effektiven Ladungsdichte führen²⁵⁹.

Im Folgenden sollten die experimentellen Ergebnisse zur Gegenionenkonsolidation am schwachen PPP-Polyelektrolyten **71** (rote Punkte) und am starken PPP-Polyelektrolyten **101** (blaue Punkte) miteinander verglichen werden. Ziel der Untersuchungen sollte sein herauszufinden, ob bei einem vergleichbaren Ladungsparameter ξ Diskrepanzen aufgrund der Art der Kationen auftreten. Es galt beim starken Polyelektrolyt **101** $\xi = 1,35$ und bei dem schwachen Polyelektrolyt **71** ($\alpha = 0,82$) $\xi = 1,38$. In Abbildung 7.22 sind die osmotischen Koeffizienten ϕ (Abbildung A) bzw. Aktivitätskoeffizienten γ_P ⁹⁷ (Abbildung B) beider Polyelektrolyte dargestellt (Abbildung A: Dreiecke: Dampfdruckosmometrie, Kreise: Membranosmometrie; Abbildung B: Quadrate: ISE⁹⁷). Die gestrichelte Linie stellt das Manning-Limit des osmotischen Koeffizienten ϕ dar.

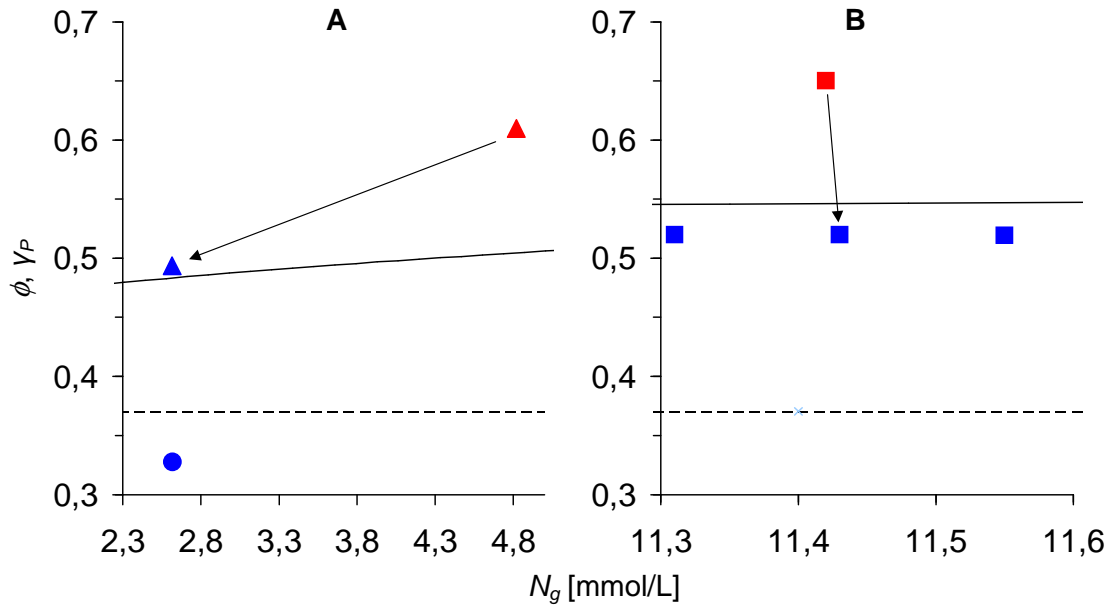


Abbildung 7.22: Osmotischer Koeffizient ϕ bzw. Aktivitätskoeffizient γ_p , aufgetragen gegen den Charge-Parameter ξ . Dampfdruckosmotrische Untersuchungen: **71** (▲), **101** (▲); Aktivitätsuntersuchung: **71** (■)⁹⁷, **101** (■)⁹⁷; Membranosmotrische Untersuchung: **101** (●). Rote Messpunkte: **71** (schwacher Polyelektrolyt); blaue Messpunkte: **101** (starker Polyelektrolyt; $\xi = 1,35$). Die gestrichelte Linie stellt das Manning-Limit, die durchgezogene Linie die mit Hilfe des Poisson-Boltzmann-Zellmodells berechnete Kurve von ϕ für einen Ladungsparameter von $\xi = 1,35$ dar

Vergleicht man die Ergebnisse der dampfdruckosmotrischen Messungen (Abbildung 7.22 A) am Polyelektrolyten **71** (▲, $\xi = 1,38$) mit denen am Polyelektrolyten **101** (▲, $\xi = 1,35$), so weichen diese erheblich voneinander ab. Polyelektrolyt **71** zeigt einen wesentlich größeren osmotischen Koeffizienten ϕ als Polyelektrolyt **101**. Das heißt, dass am protonierten Precursor **71** bei annähernd gleicher Ladungsdichte weniger Gegenionen kondensiert sind. Auch wird in Abbildung 7.22 ersichtlich, dass die experimentell ermittelten osmotischen Koeffizienten ϕ von **101** (▲) mit Hilfe des PB- (—) bzw. der Manning-Theorie (---) gut beschrieben werden können. Im Gegensatz dazu weist Polyelektrolyt **71** viel höhere ϕ -Werte als theoretisch erwartet auf. Die Ursachen, die zu höheren osmotischen Koeffizienten ϕ führen können als theoretisch vorhergesagt, sollen im Folgenden diskutiert werden: In der Manning-Theorie wird ausschließlich der axiale Abstand der Ladungen b auf der Polymerkette betrachtet. Der Abstand der Ladungen von der Zylinderachse a_p spielt hingegen keine Rolle (Polyelektrolyte **71** bzw. **101**: $a_p = 13 \text{ \AA}$). Ein großer axialer Abstand der Ladungen führt zu einer größeren Zylinderoberfläche und somit zu einer verminderten Dichte der Elektrolytfunktionalitäten auf diesem Zylinder. Entsprechend verringert sich die Gegenionenkondensation bei wachsendem a_p . Im PB-Zellmodell wird der axiale Abstand a_p bei den Berechnungen hingegen berücksichtigt. Modellrechnungen zeigen jedoch auch, dass a_p auf den osmotischen Koeffizienten ϕ nur einen geringen Einfluss haben sollte¹⁹⁴. Als weiterer Grund wäre eine Abschirmung der positiven Ladungen auf der Polymerkette von **71** durch die polaren Oligoethylenoxid-

Substituenten denkbar. Die Folge davon wäre eine Reduktion der effektiven Ladung jeder Ammoniumfunktionalität und daraus resultierend wiederum eine Verminderung der Gegenionen Kondensation. In der Literatur gibt es jedoch keine Aussagen, die diese These bestätigen würden. Des Weiteren konnte in einer Reihe von Simulationen an kettensteifen PPP's gezeigt werden, dass die Kettenlänge die Gegenionen Kondensation ebenfalls beeinflussen kann. So können Inhomogenitäten der Ionenverteilung entlang der Kettenkontur, insbesondere von auftretenden „Endeffekten“, mit dem *PB*-Zellmodell nicht erfasst werden. Der einzige theoretische Ansatz kommt aus der Skalentheorie²⁶¹. Aus dieser geht hervor, dass das elektrostatische Potential, welches durch die Ladungen hervorgerufen wird, in der Kettenmitte stärker als an den Kettenenden ist²⁶². Aus diesem Grund halten sich die Gegenionen bevorzugt in der Kettenmitte auf und es kann im Extremfall bei sehr kurzen Ketten zu einer Reduktion der Gegenionen Kondensation kommen.

Die oben beschriebenen Überlegungen können zwar prinzipiell Ursachen für eine verminderte Gegenionen Kondensation sein. Jedoch müssten sie für beide PPP's in gleichem Maße zutreffen. Der Grund für die auftretende Abweichung muss folglich ein anderer sein: Dieser könnte in der unterschiedlichen effektiven Hydratation der Ammoniumfunktionalitäten liegen. So wäre es denkbar, dass im Fall der protonierten Aminogruppen von **71** die Hydratation deutlich effektiver ist und somit die Gesamtladung des Polyions im Vergleich zum quaternisierten Polyelektrolyten **101** von vornherein stärker erniedrigt ist. Das würde bedeuten, dass man in Abbildung 7.22 gar nicht im Bereich gleicher Ladungsdichten ist, sondern der Ladungsparameter ξ des protonierten Precursor **71** in Wirklichkeit kleiner ist. Der Einfluss der Solvation auf die Polyelektrolyteigenschaften wird auch in der Literatur vielfach diskutiert^{261,263}. So entdeckten beispielsweise Lewis *et al.*²⁶⁴ bei thermodynamischen Untersuchungen an Polyethylenammoniumsalzen Hinweise auf anomale Wasserstrukturen in der Nähe des Polyions. Die Erniedrigung der Gegenionen Kondensation von **71** (■, $\xi = 1,38$, $\gamma_P = 0,65$) gegenüber **101** (■, $\xi = 1,35$, $\gamma_P = 0,52$) wird in der Literatur durch potentiometrischen Untersuchungen von P. Wittmeyer⁹⁷ bestätigt (siehe Abbildung 7.22 B).

Um abschließend zu prüfen, wie gut die experimentellen Werte der drei Methoden miteinander korrelieren und um herauszufinden wo deren Stärken und Schwächen liegen, sollten diese miteinander verglichen werden.

Den Aussagen der Theorie zufolge, sollte man unabhängig von der Methode ähnliche Ergebnisse für γ_P und ϕ erhalten: *Manning* geht in seiner Theorie davon aus, dass zwischen dem Aktivitätskoeffizienten γ_P (ISE) und dem osmotischen Koeffizienten ϕ (Dampfdruck- und Membranosmometrie) eine Abweichung auftritt. Diese ist aber mit einem um den Faktor 1,21 größeren Aktivitätskoeffizienten γ_P relativ klein (Gleichung (6.17)). Katchalsky *et al.*¹⁹⁷, deren Berechnungen auf den Annahmen des *PB*-Zellmodells beruhen, erhielten sogar identische Werte für γ_P und ϕ . Vergleicht man zunächst die experimentellen Werte der Polyelektrolyte **71** bzw. **101** aus Dampfdruckosmometrie (Abbildung 7.22 A)

und ISE⁹⁷ (Abbildung 7.22 B) miteinander, so geht daraus hervor, dass beide Methoden sowohl beim Polyelektrolyt **101** (blaue Messwerte) als auch beim protonierten Precursor **71** (rote Messwerte) zu vergleichbaren Ergebnissen führen. Die Membranosmometrie liefert hingegen für **101** (Abbildung 7.22 A: ●) einen geringeren osmotischen Koeffizienten ϕ als die ionenselektive Elektrode oder die Dampfdruckosmometrie ($\Delta\phi(\gamma_P) \approx 0,2$). Diese Beobachtung steht im Einklang mit literaturbekannten Daten¹⁹⁷. So wurde für das flexible Natriumpolyacrylat eine Abweichung von ϕ (Membranosmometrie) und γ_P (ISE) von ungefähr 0,05 ermittelt^{198,199,265}. Für das kettensteife System Natriumcarboxymethylcellulose ergab sich eine Differenz von näherungsweise 0,1^{206,266}. Auch die dampfdruckosmotrischen Messwerte liefern gegenüber der Membranosmometrie einen erhöhten osmotischen Koeffizienten ϕ . So wurde für Natriumpolystyrolsulfonat (bei einer Polymerkonzentration von $c_P = 0,03$ mol/L) eine Abweichung von $\Delta\phi \approx 0,05$ festgestellt¹⁹⁷. Die außergewöhnlich hohe Divergenz von $\Delta\phi(\gamma_P) \approx 0,2$ im Fall von **101** in dem äußerst kleinen Konzentrationsbereich (0,19 – 1,57 g/L) kann nicht allein auf die unterschiedliche Messmethodik zurückgeführt werden. Diese ergibt sich vermutlich aus der Permeation von oligomeren Bestandteilen durch die semipermeable Membran des Osmometers, die bei membranometrischen Messungen ein großes Problem darstellt²¹. Aus diesem Grund ist die Dampfdruckosmometrie als eine sehr gute Alternative zur Membranosmometrie zu betrachten, da die Kettenlänge hier keine signifikante Rolle spielt. Weitere entscheidende Vorteile der Dampfdruckosmometrie gegenüber der Membranosmometrie sind, dass man die Gegenionenkondensation einerseits unter Zugabe von Salz studieren kann und es andererseits auch möglich ist diese nicht nur im Hinblick auf die Ionenstärke der Polyelektrolytlösung, sondern auch als Funktion der Ladungsdichte zu untersuchen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sowohl die *Manning*-Theorie als auch das *PB*-Zellmodell für die Polyelektrolyte **101** bzw. **20**²¹ eine gute Näherung darstellen. Die Abweichung der gemessenen osmotischen Koeffizienten ϕ des protonierten Precursor **71** vom Polyelektrolyten **101** können auf der Grundlage heutiger Modellvorstellungen nicht erklärt werden. Deshalb leisten die hier mit Hilfe der kettensteifen Modellsysteme erzielten Ergebnisse in näherer Zukunft sicherlich einen Beitrag im Hinblick auf eine angestrebte, umfassende theoretische Beschreibung aller Polyelektrolyte.

8 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neue Synthesestrategien zur Darstellung von wasserlöslichen, kettensteifen kationischen Polyelektrolyten auf der Basis des Poly(*p*-phenylen)s (PPP) entwickelt. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass eine sehr große Variation der molekularen Parameter, vor allem der Ladungsdichte der PPP-Systeme, möglich ist. Mit Hilfe der sogenannten Precursor-Strategie wurden zunächst ungeladene Polymere hergestellt, die tertiäre Aminofunktionen als Vorläufer der ionischen Gruppen tragen. Diese unterscheiden sich unter anderem in der Länge der Spacergruppe zwischen PPP-Rückgrat und Precursor-Funktionalität. Zur Darstellung der PPP-Derivate geringerer Ladungsdichte wurde auf die Pd-katalysierte Suzuki-Kupplung zurückgegriffen. Darüber hinaus konnten durch Nickel(0)-promovierte dehalogenierende Polykondensation PPP-Derivate mit einer hohen Dichte an Aminofunktionalitäten zugänglich gemacht werden. Durch die Variation der Syntheseparameter, wie z. B. der Wahl des Katalysators oder des Lösungsmittels, wurden die Synthesebedingungen sukzessive optimiert. Aufgrund der Anbindung von löslichkeitsvermittelnden Oligoethylenoxid-Seitenketten wiesen sämtliche dargestellten Polymere auf der Precursor-Stufe eine hervorragende Löslichkeit in konventionellen organischen Solventien auf. In einem Fall konnte sogar ein Polymer zugänglich gemacht werden, welches bereits auf der Precursor-Stufe Wasserlöslichkeit zeigte.

An den Precursor-Polymeren wurde eine umfassende polymeranalytische Charakterisierung vorgenommen, die deren einheitliche Konstitution und Kettenlängen von im Zahlenmittel 10 bis 42 Phenyleneinheiten ergab. Die Korrelation von GPC- und NMR-Daten zeigte weiterhin, dass die Polymere mit Hexamethylen-Spacern zwischen Hauptkette und Aminofunktionalität mit wesentlich höheren Molekulargewichten zugänglich sind als analoge Polymere, die nur über Methylen-Spacer verfügen. Der Grund hierfür ist eine koordinative Wechselwirkung zwischen dem Stickstoffatom in der Seitengruppe und der katalytisch aktiven Palladium-Spezies, die bei zunehmender Länge des Spacers stark abnimmt.

Nach der umfassenden Charakterisierung wurden die Precursor-Polymere durch polymeranaloge Quaternisierung in wasserlösliche, kationische Polyelektrolyte überführt. Hierbei erwies sich die Reaktionsführung in reinem Propylbromid als am effektivsten. Je nach Reaktionszeit konnte darin die Ladungsdichte am Polyelektrolyten gezielt eingestellt werden.

Parallel zur Synthese der stäbchenförmigen Polyelektrolyte wurden konformativ flexible, verzweigte Referenzpolyelektrolyte auf Basis des Polyethylenimins (PEI) hergestellt. Dazu wurden die Aminogruppen des Polyethylenimins zunächst mit 1-Brom-2-(methoxyethoxy)-ethan in tertiäre Amine überführt. Diese konnten dann entweder durch Umsetzung mit Propylbromid permanent quaternisiert oder mit HCl oder HBr (reversibel) protoniert

werden. Während der Protonierung wurde die Lage des Protonierungsgleichgewichts in Abhängigkeit vom pH-Wert potentiometrisch verfolgt.

Mit Hilfe einer ionenselektiven Elektrode sowie der Dampf- und Membranosmometrie wurden im Anschluss daran sowohl die flexiblen als auch die kettensteifen schwachen und starken Polyelektrolyte hinsichtlich der Gegenionenkondensation in wässriger Lösung untersucht. Hierbei wurde die Aktivität der mobilen Bromid-Gegenionen am PEI mit Hilfe einer ionenselektiven Elektrode als Funktion des Protonierungsgrades α studiert. Die Gegenionenkondensation eines starken PPP-Polyelektrolyten wurde mittels Membranosmometrie untersucht, wobei ein gegenüber der Theorie und den anderen Messmethoden ungewöhnlich geringer osmotischer Koeffizient ϕ ermittelt wurde. Die Untersuchung der Gegenionenkondensation mittels Dampfdruckosmometrie konnte zum einen an den PEI's sowie einem PPP-Precursor als Funktion des Protonierungsgrades α erfolgen, zum anderen war es möglich, an einem PEI-Polyelektrolyt sowie einem PPP-Polyelektrolyt die Gegenionenkondensation bei konstantem Quaternisierungsgrad α^* zu studieren. Damit konnten erstmals sowohl flexible als auch kettensteife Polyelektrolyte mit einer in weiten Grenzen variablen Ladungsdichte mittels Dampfdruckosmometrie untersucht werden. Hierbei wurde festgestellt, dass an den PPP-Polyelektrolyten der Anteil an kondensierten Gegenionen wesentlich geringer ist als an den flexiblen PEI's. Dieses Ergebnis kann durch einen erhöhten effektiven Ladungsparameter ξ_{eff} der flexiblen Systeme aufgrund der Krümmung der Polymerkette erklärt werden. Beim Vergleich der an den kettensteifen PPP-Polyelektrolyten erhaltenen Ergebnisse mit theoretischen Modellen wurde festgestellt, dass sowohl die *Manning*- als auch die *Poisson-Boltzmann*-Theorie für den starken PPP-Polyelektrolyten eine recht gute Näherung darstellt. Für den schwachen PPP-Polyelektrolyten wurde hingegen - unabhängig vom eingestellten Protonierungsgrad α - eine deutlich geringere Gegenionenkondensation gemessen als theoretisch vorhergesagt. Diese Diskrepanz kann auf der Grundlage heutiger Modelle nicht erklärt werden. So scheint es in nächster Zukunft mehr den je notwendig, die theoretischen Grundlagen von Polyelektrolyten noch besser zu durchleuchten. Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse leisten hierfür sicherlich einen wichtigen Beitrag.

9 Experimenteller Teil

9.1 Allgemeine Bemerkungen zur Synthese und Aufarbeitung

Alle verwendeten **Chemikalien** wurden bei den Firmen SIGMA-ALDRICH, ACROS, VWR bzw. FLUKA in der erforderlichen Qualität gekauft und ohne weitere Reinigung direkt eingesetzt. Die **Lösungsmittel** Diethylether und Tetrahydrofuran wurden über Natrium/Benzophenon in einer N₂-Atmosphäre absolutiert und vor Gebrauch frisch destilliert. Ethanol wurde über Natrium/Phthalsäurediethylester unter Rückfluss erhitzt, abdestilliert und über Molekularsieb 3 Å unter Stickstoff gelagert. Sämtliche Reaktionen, bis auf die Synthese der sekundären Amine **45β,γ** (Schema 4.4), wurden mit Hilfe einer N₂/Vakuum-Linie unter Stickstoff durchgeführt. Insbesondere bei den Übergangsmetall-katalysierten Kupplungsreaktionen ist auf einen vollständigen Ausschluss von Luftsauerstoff zu achten. Des Weiteren wurde bei der Herstellung der Katalysatoren sowie den Suzuki-Reaktionen auf den Schutz vor direkter Sonneneinstrahlung geachtet, da die Katalysatoren nicht nur sauerstoff-, sondern auch lichtempfindlich sind. Der für die Yamamoto-Kupplung eingesetzte Katalysator Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) wurde von der Firma STREM bezogen und ohne Reinigung eingesetzt. Die in den Versuchsvorschriften angegebenen Äquivalente (eq) beziehen sich auf die Anzahl der funktionellen Gruppen, die für eine vollständige Umsetzung zum gewünschten Produkt abreagieren müssen.

Die Aufnahme der **NMR-Spektren** erfolgte auf einem BRUKER WM-300 (300 MHz für ¹H- und 75 MHz für ¹³C-NMR) bzw. auf einem BRUKER WM-500 (500 MHz für ¹H- und 125 MHz für ¹³C-NMR) am Institut für Organische Chemie an der Technischen Universität Darmstadt bei 25 °C. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm (δ-Skala) angegeben. Als interner Standard diente Tetramethylsilan (TMS). Als deuterierte Lösungsmittel wurden Chloroform, Dimethylsulfoxid und Wasser verwendet. Für die Aufspaltungsmuster werden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett. Die Signalzuordnung erfolgte mit Hilfe von tabellierten Inkrementen^{171,267}, durch 2D-NMR-Experimente (gs-COSYDF, gs-HSQC, ¹H¹³C-gs-HMBC, ¹H¹⁵N-gs-HMBC) sowie DEPT-Messungen. Die Nummerierung der Protonen bzw. der Kohlenstoffatome ist der jeweiligen Abbildung der Verbindung zu entnehmen.

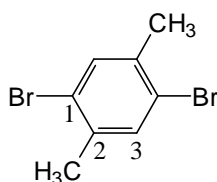
Die **Reinigung** des niedermolekularen Polyethylenimins **84**, d. h. die Abtrennung von Salzen und anderen Verunreinigungen, erfolgte durch Säulenchromatographie ($d = 2$ cm, $h = 40$ cm). Als Füllmaterial dienten mit Divinylbenzol vernetzte, mikroporöse Polystyrolkugeln der Firma BioBeads, welche unter dem Handelsnamen BioBeads SX-12 erhältlich sind. Als Laufmittel wurde ein Gemisch aus Toluol/Methylenchlorid (1:1) mit 2 Vol.-% Triethylamin verwendet. Das Triethylamin wurde dem Laufmittel zugesetzt, um eine Protonierung des Produktes auf der Säule zu verhindern. Zuerst wurden die Polystyrolkugeln über Nacht im verwendeten Laufmittel gequollen. Dann wurde die Säule gefüllt und das Füllmaterial mit dem zehnfachen Füllvolumen an Laufmittel durchgespült, um unvernetztes Polystyrol von der Säule zu eluieren. Das zu reinigende Polymer (ca. 800 mg) wurde dann in ca. 1,5 mL Laufmittel gelöst und auf die Säule aufgebracht. Das gereinigte Polyethylenimin eluierte als erstes, niedermolekulare Verunreinigungen eluierten erst wesentlich später von der Säule. Um alle Verunreinigungen zu beseitigen, wurde die Säule anschließend mit dem sechsfachen Füllvolumen an Laufmittel durchgespült.

Die Reinigung der hochmolekularen Polyethylenimine **84** und **91d**, des höhermolekularen PEI-Polyelektrolyten **95**, des PPP-Precursors **71** und des PPP-Polyelektrolyten **101** erfolgte durch Ultrafiltration in einer Serum-Replacement-Zelle mit bidestilliertem Wasser. Die verwendeten Membranen wurden von der Firma MILLIPORE bezogen und haben einen Durchmesser von 90 mm. Dabei handelt es sich um sogenannte asymmetrische Membranen aus regenerierter Zellulose, die zur Stabilisierung auf einer Stützschiicht mit größerer Porenweite aufgebracht sind. Für die Filtrationen wurden Membranen mit einer Ausschlussgrenze von 3000 (PLBC 07610) und 5000 Dalton (PLCC 07610) verwendet. Die Ausschlussgrenze (Cut-Off) für die Durchlässigkeit eines Polymers wird durch die Güte der Membran bestimmt. Sie wird bei Membranen der Firma MILLIPORE als nominelle Molekulargewichtsgrenze (Nominal Molecular Weight Limit; NMWL) in Daltons angegeben. Des Weiteren hängt die Trennschärfe stark von der Beschaffenheit des Membranmaterials (mikroskopische Struktur, Porengeometrie) und von den Eigenschaften der zu messenden Polymerlösung (Molmassenverteilung, Struktur des Polymers) ab. Bei der Reinigung der Polymerlösung durch Ultrafiltration kommt als weiterer Parameter der Druck in der Ultrafiltrationszelle hinzu, da bei steigendem Druck die Trennschärfe abnimmt. Der für die Ultrafiltrationen benutzte Druck von 1 bar wurde einer Stickstoff-Druckgasflasche entnommen. Der Ultrafiltrationszelle war ein Vorratsgefäß mit einem Volumen von 2 L vorgeschaltet, so dass bis zu mehreren Stunden kein Lösungsmittel nachgefüllt werden musste.

Das in den Versuchen als „bidestilliert“ bezeichnete Wasser wurde einer Reinstwasseranlage vom Typ MILLI-Q Type I der Firma MILLIPORE entnommen. Das System bestand aus einer Pumpe, einem Aktivkohlefilter (Super-C Kohlenstoff Kartusche), zwei nachgeschalteten Ionenaustauschern (Ion-Ex Kartusche) und einer finalen Filtereinheit für organische Verunreinigungen (Organex-Q Kartusche). Die Leitfähigkeit des bidestillierten Wassers wurde bei jeder Entnahme am Gerät angezeigt und betrug 0,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

9.2 Monomersynthesen

1,4-Dibrom-2,5-dimethylbenzol **37**

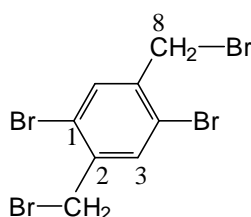


In 7,00 g (65,93 mmol, 1 eq) *p*-Xylol, das mit einer kleinen Spatelspitze Iod versetzt wird und durch Eiswasser auf 10-15 °C gehalten wird, lässt man unter Rühren in einer halben Stunde 7,39 mL (144,15 mmol, 2,2 eq) Brom zutropfen, wobei unter Entfärbung Kristalle entstehen. Nach dreitägigem Stehen bei Zimmertemperatur wird die feste Kristallmasse, welche noch kleine Mengen Brom enthält, mit ca. 30 mL 10-proz. NaOH verrührt und durch Erwärmen geschmolzen, bis die Färbung verschwindet. Nach dem Erkalten wird die Natronlauge durch Dekantieren entfernt und das Rohprodukt mit Wasser gewaschen. Anschließend kristallisiert man aus der sechsfachen Menge Ethanol um.

Ausbeute: 10,44 g (39,56 mmol, 65 %) farblose, glänzende Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,33$ (s, 6H, Aryl- CH_3); 7,38 (s, 2H, H^3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 22,24$ (Aryl- CH_3); 123,44 (C^1); 134,02 (C^3); 137,06 (C^2)

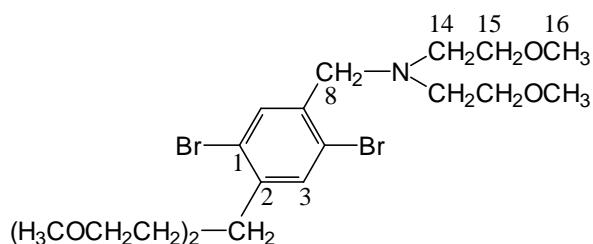
1,4-Dibrom-2,5-bis(brommethylen)benzol **38**

10,00 g (37,89 mmol, 1eq) 1,4-Dibrom-2,5-dimethylbenzol und 16,01 g (90 mmol) N-Bromsuccinimid werden in 110 mL Ameisensäuremethylester suspendiert. Anschließend werden 150 mg Azobisisobutyronitril zugegeben. Die Reaktionsmischung wird danach vorsichtig unter Rückfluss bis zum Anspringen der Reaktion erwärmt. Der Start der Reaktion wird durch eine starke Wärmeentwicklung (Sieden) sichtbar. Nach 1 h ist eine rötlich-braune Lösung entstanden. Nach 24 h erfolgt die Zugabe von 10,00 g (56,21 mmol) N-Bromsuccinimid und 100 mg Azobisisobutyronitril und nach 48 h werden der Lösung weitere 5 g (28,11 mmol) N-Bromsuccinimid zugesetzt, wobei ein weißer Feststoff ausfällt. Der Abbruch der Reaktion erfolgt nach 2 Wochen. Im Anschluss wird der weiße Feststoff abgesaugt und mit Ameisensäuremethylester gewaschen. Das Filtrat wird im schwachen Vakuum vom Ameisensäuremethylester befreit, in ca. 80 mL warmen Methylenechlorid aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird anschließend mit Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Danach wird das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt und das Rohprodukt durch Umkristallisation in ca. 80 mL einer Mischung aus Toluol/Ethanol (7:3) gereinigt.

Ausbeute: 8,32 g (19,73 mmol, 60 %) farblose, glänzende Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4,51$ (s, 4H, H^8); 7,66 (s, 2H, H^3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 31,63$ (C^8); 123,42 (C^1); 135,48 (C^3); 139,10 (C^2)

1,4-Dibrom-2,5-bis[bis-6-(2-methoxyethyl)aminomethylen]benzol **39a(α)**

Man legt 70 mL (474 mmol) Bis(2-methoxyethyl)amin in einem 1 L Dreihalskolben (Rückflusskühler, 500 mL Tropftrichter, Glasstopfen) vor und tropft im Anschluss eine Lösung von 5,00 g (11,85 mmol) **38** in 500 mL Chloroform unter starkem Rühren

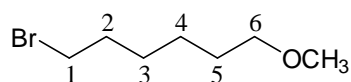
innerhalb von 6 h langsam dazu. Danach wird die Reaktionslösung für 24 h unter leichtem Rückfluss gekocht und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das überschüssige Bis(2-methoxyethyl)amin und restliches Chloroform werden anschließend im Ölpumpenvakuum ($p = 10^{-1}$ mbar, $T = 40$ °C) abdestilliert. Der Rückstand wird in Chloroform gelöst und auf eine Säule aus basischem Aluminiumoxid (Teilchengröße = 0,05-0,15 mm, pH-Wert = 9,5) aufgetragen. Das Produkt wird mit der Hilfe von Ethylacetat als Laufmittel von der Säule eluiert, wobei die Verunreinigungen auf der Säule haften bleiben. Im Anschluss wird der Essigsäureethylester am Rotavapor abgezogen und das gereinigte braune Öl im Hochvakuum getrocknet. Es kristallisiert ein brauner Feststoff aus.

Ausbeute: 5,67 g (10,78 mmol, 91 %) braune Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,80$ (t, 8H, H^{14}); 3,33 (s, 12H, H^{16}); 3,49 (t, 8H, H^{15}); 3,75 (s, 4H, H^8); 7,79 (s, 2H, H^3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 54,43$ (C^{14}); 58,60 (C^8); 58,91 (C^{16}); 71,26 (C^{15}); 122,7 (C^1); 133,94 (C^3); 139,39 (C^2)

6-Bromhexylmethylether **41**

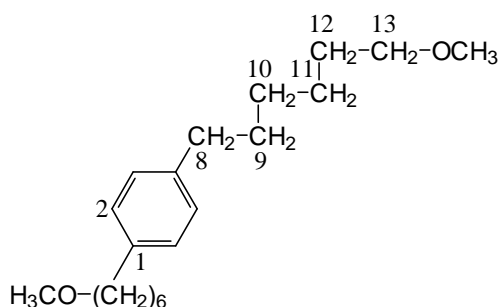


Es werden 10,13 g (0,19 mol, 1 eq) Natriummethanolat, 0,19 g Kaliumiodid und 37,5 mL Diethylether in einem Dreihalskolben (Rückflusskühler, 100 mL Tropftrichter, Glasstopfen) vorgelegt. Zu dieser Suspension tropft man langsam 56,25 mL Methanol, wobei sich das Natriummethanolat allmählich auflöst. Im Anschluss fügt man der Reaktionsmischung über den Tropftrichter 28,6 mL (0,19 mol, 1eq) 1,6-Dibromhexan bei und erhitzt den Kolbeninhalt 2 d unter Rückfluss. Das dabei ausfallende NaBr wird in 125 mL Wasser gelöst. Die wässrige Phase wird 3 mal mit je 50 mL *t*-Butylmethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen 2 mal mit jeweils 13 mL Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach dem Abzug der Lösemittel im Vakuum wird das Rohprodukt (gelbes Öl) mit einer SCHREINER-BÖSHERTZ-Kolonnen bei einem Rücklaufverhältnis von 1:120 und einem Druck von 47 mbar fraktioniert.

Ausbeute: 13,39 g (0,27 mol, 37 %) farbloses Öl

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,40$; 1,48; 1,59; 1,87 (4m, 8H, H^{2-5}); 3,33 (s, 3H, O-CH_3); 3,37 (t, 3H, H^6); 3,41 (t, 2H, H^1)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 25,29$; 27,94; 29,39; 32,68 (C^{2-5}); 33,68 (C^1); 58,46 (O-CH_3); 72,57 (H^6)

1,4-Bis(6-methoxyhexyl)benzol **42**

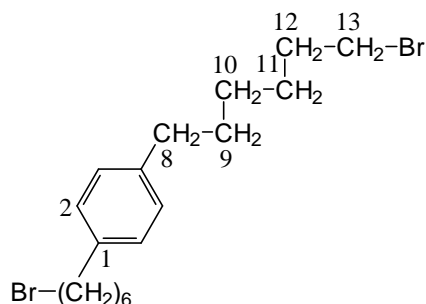
Zu einer Mischung aus 1,56 g (65 mmol, 1,56 eq) ausgeheizten Magnesiumspänen und 37,5 mL wasserfreiem Diethylether tropft man unter Rühren ca. 3,75 mL einer Lösung von 10 g (52,50 mmol, 1,25 eq) 6-Bromhexylmethylether in 25 mL Diethylether. Danach wird die Reaktionslösung leicht erwärmt. Nach dem Start der exothermen Grignard-Reaktion wird die restliche Bromidlösung so schnell zugetropft, dass die eisgekühlte Reaktionsmischung am leichten Sieden bleibt. Die Reaktionsmischung wird im Anschluss 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt, wobei sich eine zweite Phase ausbildet. In einem weiteren Dreihalskolben werden 3,02 g (20,50 mmol, 1 eq) 1,4-Dichlorbenzol und 27,76 mg (0,05 mmol) Dichlor(1,3-bis(diphenylphosphino)-propan)nickel-II („Triphos-Katalysator“) vorgelegt und 5 mL des Grignard-Reagenz unter starkem Rühren zugetropft. Die Kupplungsreaktion startet bei leichter Erwärmung unter einem Farbwechsel der Mischung von rot nach grün. Anschließend wird die restliche Grignard-Verbindung unter ständigem leichten Sieden des Ethers zudosiert und der Ansatz 2 d unter Rückfluss gekocht, wobei allmählich MgBrCl ausfällt. Dann wird unter Eiskühlung mit verdünnter Salzsäure hydrolysiert, bis sich ein Zweiphasensystem ohne verbleibenden Feststoff ausgebildet hat. Nach Trennung der Phasen wird die wässrige Phase 2 mal mit 20 mL *t*-Butylmethylether extrahiert, die vereinigten organischen Lösungen 3 mal mit jeweils 18 mL Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernung der Lösungsmittel am Rotationsverdampfer wird das Rohprodukt über eine 10 cm Vigreux-Kolonne im Ölpumpenvakuum ($p = 4 \times 10^{-1}$ mbar, $T = 160\text{--}170$ °C) destilliert.

Ausbeute: 4,51 g (14,72 mmol, 72 %) farbloses Öl

Siedepunkt: 160–178 °C ($p = 4 \times 10^{-1}$ mbar)

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1,35$; 1,56 (2m, 16 H, H⁹⁻¹⁰); 2,56 (t, 4H, H⁸); 3,31 (s, 6H, O-CH₃); 3,34 (t, 4H, H¹¹⁻¹³); 7,06 (s, 4H, H²)

¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 25,91$; 29,06; 29,48; 31,38; 35,35 (C⁸⁻¹²); 58,37 (O-CH₃); 72,74 (C¹³); 128,11 (C²); 139,79 (C¹)

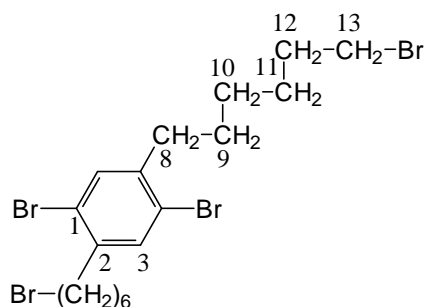
1,4-Bis(6-bromhexyl)benzol **43**

5,00 g (16,32 mmol, 1 eq) 1,4-Bis(6-methoxyhexyl)benzol werden mit 34,3 mL (195 mmol, 6 eq) einer 5,7 molaren Lösung von HBr in konzentrierter Essigsäure 48 h unter Rückfluss erhitzt und die braune Mischung in 175 mL Wasser gegossen. Anschließend extrahiert man das Rohprodukt 4 mal mit jeweils 40 mL *t*-Butylmethylether, wäscht die vereinigten organischen Phasen 3 mal mit 30 mL einer wässrigen Na₂CO₃-Lösung (2 N) und abschließend 2 mal mit 30 mL Wasser. Nach der Trocknung über MgSO₄ wird das Lösungsmittel abdestilliert und das braune Rohprodukt durch Umkristallisation in 150 mL Methanol gereinigt.

Ausbeute: 6,01 g (14,87 mmol, 91 %) farblose, glänzende Plättchen

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,34; 1,45; 1,61; 1,84 (4m, 16H, H⁹⁻¹²); 2,57 (t, 4H, H⁸); 3,37 (t, 4H, H¹³); 7,07 (s, 4H, H²)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 27,96; 28,33; 31,21; 32,68; 33,80; 35,31 (H⁸⁻¹³); 128,19 (C²); 139,71 (C¹)

1,4-Dibrom-2,5-bis(6-bromhexyl)benzol **44**

5,00 g (12,37 mmol, 1 eq) 1,4-Bis(6-bromohexyl)benzol und 1,27 g Iod werden in einem mit Aluminiumfolie lichtdicht verpackten Kolben in 25 mL Methylenchlorid gelöst und die Lösung unter leichten Rückfluss gebracht. Im Anschluss werden langsam 1,33 mL (25 mmol, 1,05 eq) Brom in 12,5 mL Methylenchlorid zugetropft. Die bei der Reaktion entstehende Bromwasserstoffsäure wird mit einer wässrigen NaOH-Lösung abgefangen.

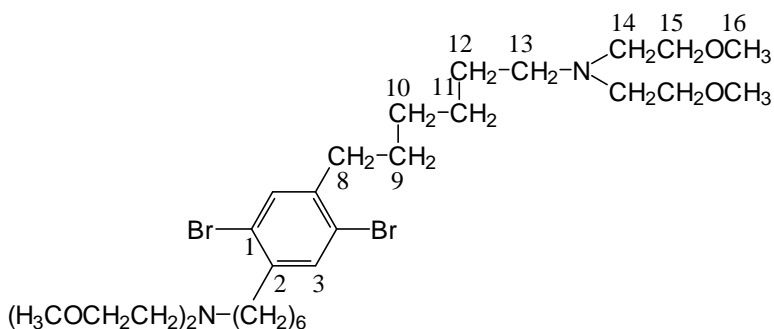
Anschließend wird 3 d unter leichtem Rückfluss erhitzt und nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung diese über Nacht mit 62,5 mL verdünnter Natronlauge (2 N) intensiv gerührt. Nach Entfernung des Methylenchlorids unter leicht vermindertem Druck wird das zurückbleibende Zwei-Phasen-Gemisch mit 25 mL Toluol versetzt und nach Trennung der Phasen die wässrige Phase 3 mal mit jeweils 25 mL Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden 3 mal mit 20 mL Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Der beige Feststoff wird im Anschluss 2 mal in ca. 40 mL einer Mischung aus Hexan/Ethanol (1:1) umkristallisiert.

Ausbeute: 5,37 g (9,56 mmol, 77%) beige, glänzende Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,41; 1,49; 1,60; 1,88$ (4m, 16 H, H^{9-12}); 2,65 (t, 4H, H^8); 3,40 (t, 4H, H^{13}); 7,35 (s, 2H, H^3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 27,91; 28,39; 29,57; 32,65; 33,89; 35,35$ (C^{8-13}); 123,20 (C^1); 133,92 (C^3); 141,23 (C^2)

1,4-Dibrom-2,5-bis[bis-6-(2-methoxyethyl)aminoethyl]benzol **39b(a)**



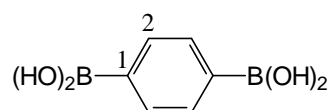
In einem 1 l Dreihalskolben (Rückflusskühler, 500 mL Tropftrichter, Glasstopfen) werden 52,5 mL (355,5 mmol) Bis(2-methoxyethyl)amin vorgelegt. Anschließend tropft man unter starkem Rühren eine Lösung von 5 g (8,90 mmol) **44** in 420 mL Chloroform innerhalb von 6 h langsam zu und erhitzt den Kolbeninhalt 24 h unter leichtem Rückfluss. Das Lösungsmittel zieht man am Rotationsverdampfer ab und die restliche homogene Lösung wird mittels einer Destillationsapparatur im Ölpumpenvakuum ($p = 10^{-1}$ mbar, $T = 40^\circ\text{C}$) vom überschüssigen Bis(2-methoxyethyl)amin befreit. Zur Reinigung nimmt man das viskose Rohprodukt in Chloroform auf, trägt die Lösung auf eine Säule aus basischem Aluminiumoxid (Teilchengröße: 0.05–0.15 mm; pH-Wert: 9,5) auf und trennt das Produkt mit Ethylacetat als mobiler Phase von Verunreinigungen ab. Nachdem man das Lösungsmittel im Vakuum entfernt hat, wird das viskose Öl im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 5,51 g (8,27 mmol, 93 %) braunes Öl

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,33$ (m, 4H, H^{11}); 1,38 (m, 4H, H^{10}); 1,46 (m, 4H, H^{12}); 1,55 (m, 4H, H^9); 2,52 (t, 4H, H^{13}); 2,63 (t, 4H, H^8); 2,68; 2,71 (2t, 8H, H^{14}); 3,34 (s, 12H, H^{16}); 3,46 (t, 8H, H^{15}); 7,34 (s, 2H, H^3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 26,87$ (C^{12}); 27,30 (C^{11}); 29,31 (C^{10}); 29,85 (C^9); 35,54 (C^8); 54,93 (C^{14}); 55,45 (C^{13}); 58,95 (C^{16}); 71,22 (C^{15}); 123,13 (C^1); 133,84 (C^3); 141,32 (C^2)

Benzol-1,4-diboronsäure **61**

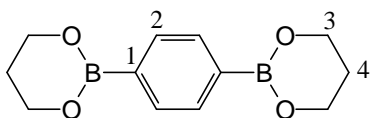


Zu einer Mischung aus 5,00 g (0,21 mol, 2 eq) ausgeheizten Magnesiumspänen und 50 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran tropft man unter Rühren ca. 8 mL einer Lösung von 23,60 g (0,10 mol, 1eq) 1,4-Dibrombenzol in peroxidfreiem Tetrahydrofuran. Nachdem die exotherme Grignard-Reaktion gestartet ist, wird die restliche Dibromidlösung unter leichtem Sieden des Kolbeninhaltes zugetropft. Anschließend erhitzt man die Reaktionsmischung für 20 h am Rückfluss, wobei sich eine graue Suspension bildet. Das Grignard-Reagenz wird unter Stickstoff in einen Tropftrichter überführt und bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb von 1,5 h unter starkem Rühren zu einer Lösung von 22,30 mL (0,20 mol, 2 eq) Trimethylborat in 40 mL trockenem Diethylether getropft. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur gebracht und 20 h stehen gelassen. Anschließend verdünnt man die Suspension mit 30 mL Diethylether und schüttet diese unter Rühren in eine Mischung aus ca. 200 g Eis und 6 mL konzentrierter Schwefelsäure. Man rührt 10 min. und gibt im Anschluss zur Verbesserung der Phasenseparation der Reaktionsmischung 10 mL *t*-Butylmethylether und 125 mL Wasser zu. Die wässrige Phase wird 3 mal mit 40 mL *t*-Butylmethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen 2 mal mit jeweils 50 mL Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt worden ist, wird das Rohprodukt im Hochvakuum getrocknet. Zur Abtrennung von Verunreinigungen wird der Feststoff mit ca. 100 mL Hexan gewaschen und im Anschluss im Hochvakuum erneut getrocknet.

Ausbeute: 10,35 g (62,44 mmol, 62 %) farblose Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7,74$ (s, 4H, H^2)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 127,57$ (C^2)

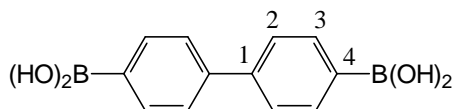
Bis(1,3-propandiolester) der Benzol-1,4-diboronsäure **62**

Es werden 10,35 g (62,44 mmol, 1 eq) Benzoldiboronsäure in 250 mL Methylenchlorid aufgeschlämmt und mit 9,03 mL (124,9 mmol, 2 eq) 1,3-Propandiol versetzt und das Lösungsmittel wird fast vollständig abdestilliert. Durch fünfmalige Zugabe von Methylenchlorid und anschließendem Abdestillieren wird sukzessive das entstehende Wasser azeotrop entfernt ($p = 950$ mbar, $T = 40$ °C). Das erhaltene gelbliche Rohprodukt wird aus Methylenchlorid bei -20 °C in mehreren Fraktionen, durch ständiges Einengen des Lösungsmittels, auskristallisiert.

Ausbeute: 13,03 g (53,07 mmol, 85%) farblose Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,93$ (m, 4H, H^4); $4,06$ (t, 8H, H^3); $7,66$ (s, 4H, H^2)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 27,53$ (C^4); $62,08$ (C^3); $132,83$ (C^2)

4,4'-Biphenyldiboronsäure **64**

In einem 500 mL Dreihalskolben werden 5,00 g (0,21 mol, 2 eq) ausgeheizte Magnesiumspäne in 50 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran vorgelegt. Zu dieser Mischung dosiert man langsam unter starkem Rühren 100 mL einer Lösung von 31,20 g (0,10 mol, 1 eq) 4,4'-Dibrombiphenyl in 260 mL Tetrahydrofuran und erwärmt die Reaktionsmischung bis zum Sieden. Danach wird die Mischung 24 h unter leichtem Rückfluss erhitzt. Es bildet sich eine gräuliche Suspension, wobei der größte Teil der Magnesiumspäne noch nicht verbraucht ist. Im Anschluss daran wird die restliche 4,4'-Dibrombiphenyllösung in der Siedehitze langsam zugegeben und die Mischung 4 d unter leichtem Rückfluss erhitzt, bis sich die Magnesiumspäne fast vollständig aufgelöst haben. Das Grignard-Reagenz wird unter Stickstoff in einen Tropftrichter überführt und innerhalb von 2 h unter starkem Rühren bei -70 °C zu einer Lösung von 22,3 mL (0,2 mol, 2 eq) Trimethylborat in 40 mL trockenem Diethylether getropft. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur gebracht und 20 h unter Stickstoff stehen gelassen. Nach der Zugabe von 30 mL Diethylether schüttet man die graue Suspension unter Rühren zu einer Mischung aus ca. 200 g Eis und 6 mL konzentrierter Schwefelsäure. Man rührt 1 h und gibt der Reaktionsmischung zur Verbesserung der Phasenseparation 10 mL *t*-Butylmethylether und 125 mL Wasser bei. Aus der gelblichen organischen Phase wird das gelöste Rohprodukt

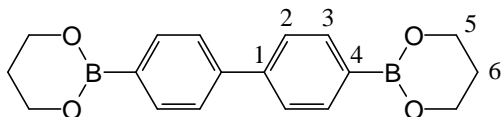
3 mal mit 100 mL 2N NaOH extrahiert und die vereinigten NaOH-Phasen filtriert. Das Filtrat wird anschließend mit konzentrierter Salzsäure angesäuert, der ausgefallene gelbliche Feststoff abgesaugt und mit Wasser, Aceton und Diethylether gewaschen. Das grünliche Produkt wird danach im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 12,81 g (52,97 mmol, 53 %) grünlicher Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO): δ = 7,64; 7,67 (d, 4H, H^2); 7,89; 7,92 (d, 4H, H^3); 8,11 (4H, $\text{B}(\text{OH})_2$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO): δ = 125,61 (C^3); 133,07 (C^4); 134,71 (C^2); 141,46 (C^1)

Bis(1,3-propandiolester) der 4,4'-Biphenyldiboronsäure **65**

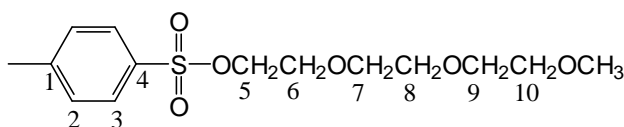


Es werden 10,50 g (43,40 mmol, 1 eq) 4,4'-Biphenyldiboronsäure in 300 mL Methylenchlorid aufgeschlämmt und nach dem Zusatz von 6,3 mL (86,80 mmol, 2 eq) 1,3-Propandiol wird das Lösungsmittel fast vollständig abdestilliert. Durch fünfmalige Zugabe von Methylenchlorid und anschließendem Abdestillieren wird sukzessive das entstehende Wasser azeotrop entfernt. Die erhaltene Suspension wird kalt filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats erneut im leichten Vakuum abgezogen. Das gelbe Rohprodukt wird anschließend zweimal aus 30 mL Methylenchlorid umkristallisiert und über CaCl_2 im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 6,70 g (20,81 mmol, 48 %) hellgelbe Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2,05 (m, 4H, H^6); 4,17 (t, 8H, H^5); 7,73 (d, 4H, H^2); 7,90 (d, 4H, H^3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 27,57 (C^6); 62,13 (C^5); 126,44 (C^3); 131,94 (C^4); 134,31 (C^2); 143,19 (C^1)

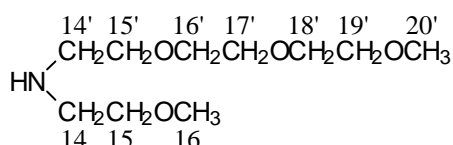
α -(*p*-Tosyl)-triethylenglykolmonomethylether 53 β 

Einer Lösung von 32,80 g (200 mmol, 1,05 eq) Triethylenglykolmonomethylether **52 β** in 50 mL THF werden 60 mL einer wässrigen NaOH-Lösung (5 M) hinzugefügt. Anschließend kühlt man die Reaktionsmischung auf 5 °C ab und tropft 36,20 g (190 mmol, 1 eq) Tosylchlorid, gelöst in 50 mL THF, langsam zu. Anschließend wird für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase mit *t*-Butylmethylether (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser (3 x 100 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 51,90 g (86 %) klares, leicht gelbliches Öl

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2,45 (s, 3H, ArCH₃); 3,37 (s, 3H, OCH₃); 3,51-3,63 (m, 8H, H⁷⁻¹⁰); 3,68 (t, 2H, H⁶); 4,16 (t, 2H, H⁵); 7,34 (d, 2H, H²); 7,79 (d, 2H, H³)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 21,73 (ArCH₃); 59,11 (OCH₃); 68,73 (C⁵); 69,36 (C⁶); 70,61; 70,80 (C⁷⁻⁹); 71,97 (C¹⁰); 128,06 (C³); 129,92 (C²); 133,03 (C⁴); 144,91 (C¹)

2-Methoxyethyl-2-methoxydiethoxyethylamin 45 β 

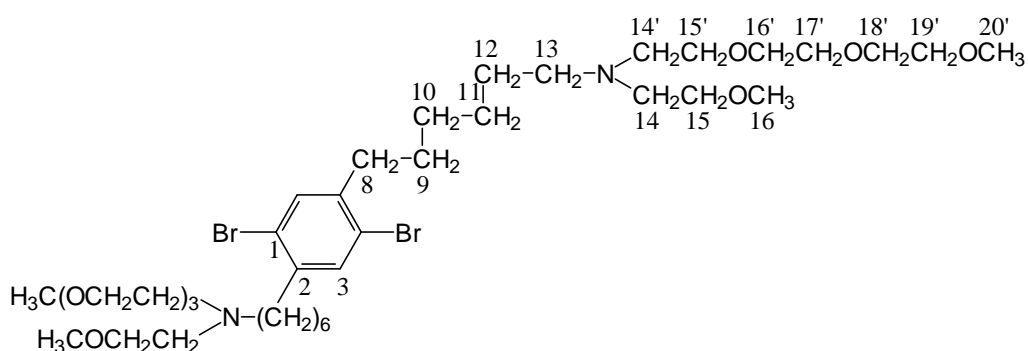
Es werden 50 mL (575 mmol, 43,2 g, 4 eq) Methoxyethylamin in einem 500 mL Zweihalskolben (Rückflusskühler, Tropftrichter) in 108 mL Isopropanol gelöst und die Lösung unter leichten Rückfluss gebracht. Im Anschluss werden langsam 45,77 g (144 mmol, 1 eq) α -(*p*-Tosyl)-triethylenglykolmonomethylether in 38 mL Isopropanol unter Rühren zugetropft und die Reaktionslösung 20 h unter leichtem Rückfluss gekocht. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur erfolgt die Zugabe von 6,62 g (166 mmol, 1,14 eq) Natriumhydroxid, wobei ein weißer Feststoff ausfällt. Anschließend wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, die Reaktionsmischung filtriert und das Lösungsmittel sowie das überschüssige Methoxyethylamin im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird im Anschluss 2 mal in wenig Methylenchlorid aufgenommen und filtriert. Nach dem Abzug des Lösungsmittels am Rotavapor wird das braune Öl im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 24,82 g (112,32 mmol, 78 %) dunkelbraunes, viskoses Öl

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,74$; $2,77$ (2t, 4H, H^{14} , $\text{H}^{14'}$); $3,29$; $3,32$ (2s, 6H, H^{16} , $\text{H}^{20'}$); $3,44$ – $3,59$ (m, 12H, H^{15} , $\text{H}^{15'-19'}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 49,31$ (C^{14} , $\text{C}^{14'}$); $58,93$; $59,15$ (C^{16} , $\text{C}^{20'}$); $70,61$; $70,71$ ($\text{C}^{16'-19'}$); $72,01$ (C^{15} , $\text{C}^{15'}$)

1,4-Dibrom-2,5-bis[bis-6-(2-methoxyethyl-2-methoxydiethoxyethyl)amino]hexyl]-benzol **39b(β)**



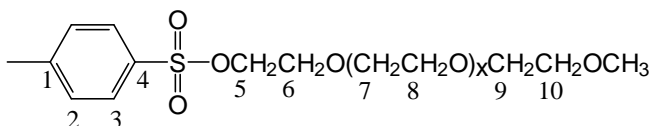
In einem 1 l Dreihalskolben (Rückflusskühler, 500 mL Tropftrichter, Glasstopfen) werden 28,29 g (128 mmol, 16 eq) 2-Methoxyethyl-2-methoxydiethoxyethylamin vorgelegt. Anschließend tropft man unter leichtem Rückfluss eine Lösung von 4,5 g (8 mmol, 1 eq) 1,4-Dibrom-2,5-bis(6-bromhexyl)benzol in 350 mL Chloroform innerhalb von 2 h langsam zu und erhitzt den Kolbeninhalt 4 d. Nach Entfernung des Lösungsmittels am Rotavapor wird der Rückstand erneut in 100 mL Chloroform aufgenommen und ca. 8 mal mit 200 mL Wasser gewaschen, bis die wässrige Phase keine gelbliche Verfärbung mehr aufweist. Die organische Phase wird danach über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Zur Reinigung nimmt man das viskose Rohprodukt in einem Gemisch aus Essigester/Toluol (1,8:1) auf, trägt die Lösung auf eine Säule aus basischem Aluminiumoxid auf und trennt das Produkt mit Essigester/Toluol (1,8:1) als mobiler Phase von Verunreinigungen ab, die auf der Säule haften bleiben. Nachdem man das Lösungsmittel im Vakuum entfernt hat, wird das gelbe, viskose Öl im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,17 g (1,39 mmol, 78 %) gelbes, viskoses Öl

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,33$ (m, 4H, H^{11}); $1,35$ (m, 4H, H^{10}); $1,46$ (m, 4H, H^{12}); $1,55$ (m, 4H, H^9); $2,54$ (t, 4H, H^{13}); $2,63$ (t, 4H, H^8); $2,75$; $2,77$ (2t, 8H, H^{14} , $\text{H}^{14'}$); $3,34$; $3,38$ (2s, 12H, H^{16} , $\text{H}^{16'}$); $3,47$ – $3,65$ (16H, H^{15} , $\text{H}^{15'-19'}$); $7,34$ (s, 2H, H^3)

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 26,86$ (C^{12}); $27,21$ (C^{11}); $29,25$ (C^{10}); $29,79$ (C^9); $35,48$ (C^8); $53,95$; $54,07$ (C^{14} , $\text{C}^{14'}$); $55,46$ (C^{13}); $58,84$; $59,04$ (C^{16} , $\text{C}^{20'}$); $70,57$; $70,67$ (C^{15} , $\text{C}^{15'-19'}$); $123,10$ (C^1); $133,79$ (C^3); $141,28$ (C^2)

α -(*p*-Tosyl)-polyethylenglykolmonomethylether **53y**

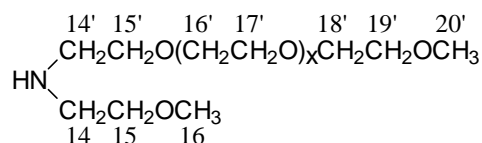


In einem 50 mL Dreihalskolben (Thermometer, Tropftrichter, Stickstoffzufuhr) werden 6 g (31,43 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid vorgelegt und im Stickstoffgegenstrom eine Mischung aus 8 mL Pyridin und 9 mL Chloroform unter starkem Rühren zudosiert. Im Anschluss wird die Lösung auf 3 °C abgekühlt. 10 g (28,57 mmol, 1 eq) Polyethylenglykolmonomethylether, gelöst in 3 mL Chloroform, werden langsam zugetropft. Danach wird die Lösung 1,5 h in der Kälte gerührt, auf Raumtemperatur gebracht und für eine weitere Stunde heftig gerührt. Anschließend wird die Lösung in 28 mL Eiswasser gegossen und mit Dichlormethan (2 x 28 mL) gewaschen. Die organische Phase wird danach mit eiskalter 6N HCl gewaschen (3 x 15 mL), über MgSO_4 getrocknet und filtriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels am Rotavapor erhält man ein gelbes, viskoses Öl.

Ausbeute: 12,80 g (25,39 mmol, 89 %) gelbes, viskoses Öl

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2,44$ (s, 3H, ArCH_3); $3,37$ (s, 3H, OCH_3); $3,56$ (t, 2H, H^{10}); $3,57$ - $3,65$ (m, 8H, H^{7-9}); $3,68$ (t, 2H, H^6); $4,15$ (t, 2H, H^5); $7,32$; $7,35$ (d, 2H, H^3); $7,78$; $7,81$ (d, 2H, H^2)

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 21,61$ (ArCH_3); $59,01$ (OCH_3); $66,64$ (C^5); $69,21$ (C^6); $70,71$; $70,89$ (C^{7-9}); $71,90$ (C^{10}); $127,96$ (C^3); $129,80$ (C^2); $132,95$ (C^4); $144,75$ (C^1)

2-Methoxyethyl-2-methoxypolyethoxyethylamin **45y**

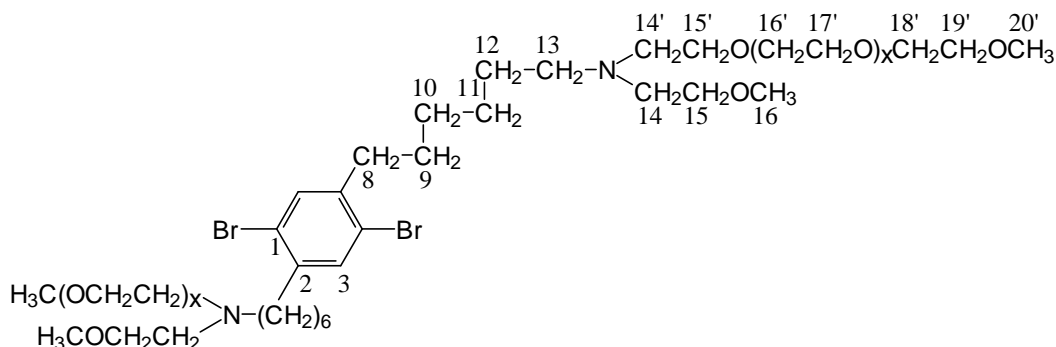
Es werden 13,8 mL (158,73 mmol, 11,92 g, 4 eq) Bis(2-methoxyethyl)amin in einem 250 mL Zweihalskolben (Rückflusskühler, Tropftrichter) in 30 mL Isopropanol gelöst und die Lösung unter leichten Rückfluss gebracht. Im Anschluss werden langsam 20 g (39,68 mmol, 1 eq) α -(*p*-Tosyl)-polyethylenglykolmonomethylether in 12 mL Isopropanol unter Rühren zugetropft und die Reaktionslösung 24 h unter leichtem Rückfluss gekocht. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur erfolgt die Zugabe von 1,81 g (45,24 mol, 1,14 eq) Natriumhydroxid. Anschließend wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, die Reaktionsmischung filtriert und das Lösungsmittel sowie das überschüssige Bis(2-methoxyethyl)amin im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird im Anschluss in ca. 100 mL Methylenchlorid aufgenommen und filtriert. Nach dem Abzug des Lösungsmittels am Rotavapor wird das braune Öl im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 43,67 g (111,11 mmol, 70 %) dunkelbraunes, viskoses Öl

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2,76 (t, 2H, $\text{H}^{14'}$); 2,78 (t, 2H, H^{14}); 3,32 (s, 3H, $\text{H}^{20'}$); 3,35 (s, 3H, H^{16}); 3,46 (t, 2H, $\text{H}^{19'}$); 3,51 (t, 2H, $\text{H}^{15'}$); 3,54 (t, 2H, H^{15}); 3,56-3,63 (m, 32H, $\text{H}^{16'-18'}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 49,25 ($\text{C}^{14'}$, C^{14}); 58,75; 58,97 ($\text{C}^{20'}$, C^{16}); 70,30; 70,50 ($\text{C}^{16'}$ - $\text{C}^{18'}$); 71,86; 72,10 ($\text{C}^{15'}$, C^{15})

1,4-Dibrom-2,5-bis[bis-6-(2-methoxyethyl-2-(ethoxypolyethoxyethyl)amino-hexyl]benzol **39b(y)**



In einem 250 mL Dreihalskolben (Rückflusskühler, 250 mL Tropftrichter, Glasstopfen) werden 12,59 g (32,03 mmol, 12 eq) 2-Methoxyethyl-2-methoxypolyethoxyethylamin vorgelegt und auf 85 °C erhitzt. Im Anschluss tropft man unter starkem Rühren eine Lösung von 1,5 g (2,67 mmol, 1 eq) 1,4-Dibrom-2,5-bis(6-bromhexyl)benzol in 115 mL Chloroform innerhalb von 2 h langsam zu und erhitzt den Kolbeninhalt 3 d unter leichtem Rückfluss. Nach Entfernung des Lösungsmittels am Rotavapor wird der Rückstand erneut in 30 mL Chloroform aufgenommen und ca. 6 mal mit 60 mL Wasser gewaschen, bis die wässrige Phase keine gelbliche Verfärbung mehr aufweist. Die organische Phase wird danach über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Zur Reinigung nimmt man das viskose Rohprodukt in wenig Chloroform auf, trägt die Lösung auf eine Säule aus basischem Aluminiumoxid auf und trennt das Produkt mit Ethylacetat als mobiler Phase von Verunreinigungen ab. Nachdem man das Lösungsmittel im Vakuum entfernt hat, wird das gelbe, viskose Öl im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2,4 g (2,03 mmol, 76 %) dunkelbraunes, viskoses Öl

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1,30 (m, 4H, H^{11}); 1,32 (m, 4H, H^{10}); 1,45 (m, 4H, H^{12}); 1,56 (m, 4H, H^9); 2,49 (t, 4H, H^{13}); 2,61 (t, 4H, H^8); 2,68; 2,70 (2t, 8H, H^{14} , $\text{H}^{14'}$); 3,32; 3,36 (2s, 12H, H^{16} , $\text{H}^{20'}$); 3,43 (t, 2H, $\text{H}^{15'}$); 3,52 (t, 2H, H^{15}); 3,54 (t, 2H, $\text{H}^{19'}$); 3,56-3,64 (m, 32H, $\text{H}^{16'-18'}$); 7,33 (s, 2H, H^3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 26,54 (C^{12}); 27,08 (C^{11}); 29,14 (C^{10}); 29,67 (C^9); 35,35 (C^8); 53,71; 53,73 (C^{14} , $\text{C}^{14'}$); 55,22 (C^{13}); 58,73; 58,91 (C^{16} , $\text{C}^{20'}$); 69,98 ($\text{C}^{15'}$); 70,47-70,54 ($\text{C}^{16'-18'}$); 71,38 (C^{15}); 122,95 (C^1); 133,65 (C^3); 141,13 (C^2)

9.3 Katalysatorsynthesen

Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0)

In einem Zweihalskolben werden 886 mg (5 mmol, 1 eq) Palladiumchlorid und 6,55 g (25 mmol, 5 eq) Triphenylphosphin unter einer Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Danach wird zweimal entgast und nach der anschließenden Zugabe von 60 mL reinem DMSO wird erneut mehrmals unter starkem Rühren evakuiert, um einen vollständigen Ausschluss von Luftsauerstoff zu gewährleisten. Danach wird das Reaktionsgemisch langsam auf 150 °C erhitzt, wobei sich eine klare orangefarbene Lösung bildet. Das Ölbad wird nun entfernt und nach 10 minütigem Rühren werden 0,97 mL (20 mmol, 4 eq) Hydrazinmonohydrat langsam zugegeben, wobei eine Gasentwicklung beobachtet werden kann. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur werden 20 mL Ethanol als Fällungsmittel zugegeben. Nach 30 minütigem Rühren ist das Produkt als feinkristalliner, gelber Niederschlag ausgefallen. Anschließend wird das Reaktionsprodukt unter Stickstoff in eine Schlenkfritte überführt, abfiltriert und mit Ethanol (2 x 20 mL) und Diethylether (2 x 20 mL) gewaschen und über Nacht im Stickstoffstrom getrocknet.

Ausbeute: 5,2 g (4,5 mmol, 80 %) feinkristalliner, gelber Feststoff

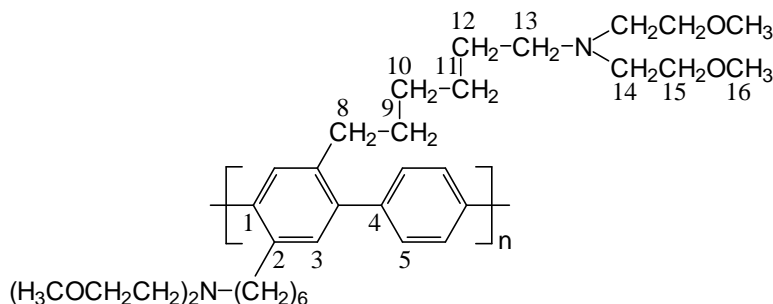
Tris(tri-*p*-tolylphosphin)-palladium(0)

In einen Dreihalskolben werden 583 mg (3,29 mmol, 1 eq) Palladiumchlorid und 5 g (16,4 mmol, 5 eq) Tri-*p*-tolylphosphin im N₂-Gegenstrom vorgelegt. Anschließend wird zweimal evakuiert und mit Stickstoff belüftet. Nach der Zugabe von 30 mL DMSO wird erneut mehrmals unter starkem Rühren entgast und die Suspension auf 150 °C erhitzt, wobei eine gelborange, homogene Lösung entsteht. Nachdem das Reaktionsgemisch auf 120 °C abgekühlt ist, werden 0,67 mL (13,8 mmol, 4,2 eq) Hydrazinmonohydrat langsam zugetropft, wobei eine Gasentwicklung sichtbar wird. Anschließend wird die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt und es werden 15 mL Ethanol als Fällungsmittel hinzugefügt. Nach 30 minütigem Rühren bei Raumtemperatur ist das Rohprodukt als gelber Feststoff ausgefallen. Das Reaktionsprodukt wird unter Stickstoff in eine Schlenkfritte überführt, abfiltriert und mit Ethanol (2 x 20 mL) sowie mit Diethylether (2 x 20 mL) gewaschen. Die Trocknung erfolgt im leichten Stickstoffstrom.

Ausbeute: 2,68 g (2,63 mmol, 80 %) feinkristalliner, gelber Feststoff

9.4 Polymersynthesen

Poly[1,4-phenylen-*alt*-2,5-bis[bis-6-(2-methoxyethyl)aminoethyl]-1,4-phenylen]
66b(α)



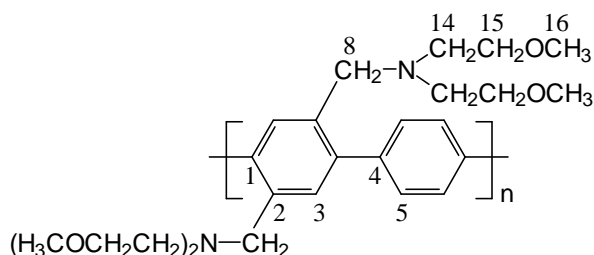
In einem 100 mL Dreihalskolben werden 2 g (3 mmol, 1 eq) **39b(α)**, 736,6 mg (3 mmol, 1 eq) **62** und 7,9 g NaHCO₃ vorgelegt. Es wird mehrmals evakuiert und mit Stickstoff belüftet. Danach erfolgt die Zugabe von 80 mL Tetrahydrofuran und 53 mL Wasser. Der Kolbeninhalt wird unter starkem Rühren der Reaktionsmischung ca. 6 mal entgast und mit 21,06 mg (0,02 mmol, 0,67 mol%) Tris(tri-*p*-tolylphosphin)palladium im Stickstoffgegenstrom versetzt. Anschließend wird 4 d unter Rückfluss erhitzt. Es werden der Reaktionslösung 36,84 mg (0,16 mmol, 5 mol%) **62** und ca. 6 mg (0,006 mmol, 0,2 mol%) Palladiumkatalysator zudosiert und erneut 3 d unter Rückfluss erhitzt, wobei 24 h vor Reaktionsabbruch, zum Verschluss der endständigen Boronsäure-Funktionalitäten, 0,94 mL (8,92 mmol) Brombenzol zugegeben werden. Nach Beendigung der Reaktion werden 30 mL Tetrahydrofuran und 16 mL Wasser nachdosiert, um die Phasenseparation zu erleichtern. Der gesamte Ansatz wird im Anschluss filtriert und mit dem Filtrat wird die Phasenseparation vorgenommen. Danach wird das Lösungsmittel der organischen Phase im Vakuum entfernt und der bräunliche Rückstand in ca. 100 mL Methylenchlorid aufgenommen. Zur Fällung des Polymers wird die Lösung mit 500 mL *n*-Hexan versetzt, das Produkt abzentrifugiert und im Vakuum über CaCl₂ getrocknet.

Ausbeute: 1,21 g (2,07 mmol, 69 %) dunkelgraues Polymer

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,19 (2m, 8H, H¹⁰⁻¹¹); 1,36 (m, 4H, H¹²); 1,53 (m, 4H, H⁹); 2,41 (t, 4H, H¹³); 2,62 (t, 8H, H¹⁴); 3,26 (s, 12H, H¹⁶); 3,38 (t, 8H, H¹⁵); 7,20 (s, 2H, H³); 7,39 (d, 4H, H⁵)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 27,01 (C¹²); 27,49 (C¹¹); 29,79 (C¹⁰); 31,78 (C⁹); 32,86 (C⁸); 54,03 (C¹⁴); 55,55 (C¹³); 58,94 (C¹⁶); 71,23 (C¹⁵); 129,11 (C⁵); 131,17 (C³); 137,62 (C²); 140,39; 140,64 (C¹, C⁴)

Poly[1,4-phenylen-*alt*-2,5-bis[bis-6-(2-methoxyethyl)aminomethylen]-1,4-phenylen]
66a(α)



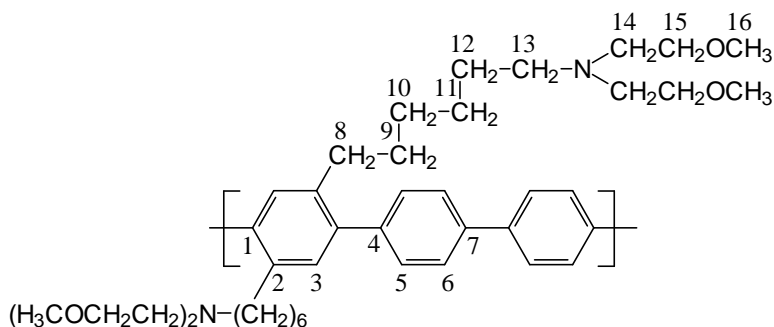
Man legt 1,01 g (1,91 mmol, 1 eq) **39a(α)**, 469,1 mg (1,91 mmol, 1 eq) **62** und 5,05 g NaHCO₃ in einem 100 mL Dreihalskolben (Rückflusskühler, Stickstoffzufuhr, Glasstopfen) vor. Die Apparatur wird mehrmals evakuiert und mit Stickstoff belüftet. Im Anschluss erfolgt die Zugabe von 49,2 mL reinem Tetrahydrofuran und 33,5 mL Wasser im Stickstoffgegenstrom. Der Kolbeninhalt wird dann ca. 6 mal unter starkem Rühren entgast und die Reaktionsmischung mit 7,00 mg (0,007 mmol, 0,36 mol%) Tris(tri-*p*-tolylphosphin)palladium im Stickstoffgegenstrom versetzt. Nach 4 d Erhitzen unter leichtem Rückfluss erfolgt die Zugabe von 23,5 mg (0,1 mmol, 5 mol%) **62** und ca. 2 mg (0,002 mmol, 0,1 mol%) Palladiumkatalysator. Es schließt sich ein 2-tägiges Erhitzen unter Rückfluss an. Um die endständigen Boronsäure-Funktionalitäten zu verschließen, werden 24 h vor Reaktionsabbruch 0,60 mL (5,69 mmol) Brombenzol zugegeben. Zur Erleichterung der Phasenseparation werden dem Kolbeninhalt 20 mL Tetrahydrofuran und 10 mL Wasser zudosiert. Nachdem die wässrige Phase abgetrennt worden ist, wird diese 2 mal mit 15 mL Toluol bis zur Farblosigkeit gewaschen und die vereinigten organischen Phasen am Rotavapor vom Lösungsmittel befreit. Das bräunliche Rohprodukt wird in ca. 20 mL Methylenchlorid aufgenommen, filtriert und das Filtrat im Vakuum eingeeengt. Zur Fällung des Polymers wird das Filtrat mit 300 mL *n*-Hexan versetzt, das Polymer abzentrifugiert und das überschüssige Lösungsmittels abgezogen. Im Anschluss wird das Polymer im Hochvakuum über CaCl₂ getrocknet.

Ausbeute: 270 mg (0,61 mmol, 32 %) farbloses Polymer

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2,79 (t, 8H, H¹⁴); 3,29 (s, 12H, H¹⁶); 3,42 (t, 8H, H¹⁵); 3,74 (s, 4H, H⁸); 7,47 (d, 4H, H³); 7,64 (s, 2H, H⁵)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 54,00 (C¹⁴); 56,69 (C⁸); 58,87 (C¹⁶); 71,32 (C¹⁵); 129,31 (C⁵); 131,52 (C³); 135,35 (C²); 139,90; 140,99 (C¹, C⁴)

Poly[4,4'-biphenyl-*a/t*-2,5-bis[bis-6-(2-methoxyethyl)aminohexyl]-1,4-phenylen]
67b(a)



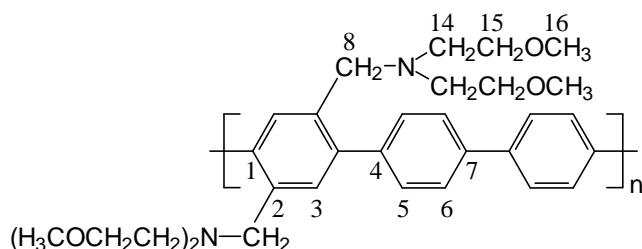
Man legt 1,50 g (2,25 mmol, 1 eq) **39b(a)**, 724,4 mg (2,25 mmol, 1 eq) **65** und 5,92 g NaHCO₃ im Reaktionskolben vor. Dieser wird im Anschluss 2 mal evakuiert und mit Stickstoff belüftet. Nach der Zugabe von 59,2 mL Tetrahydrofuran und 39,5 mL Wasser entgast man ca. 6 mal unter starkem Rühren und dosiert 15,8 mg (0,015 mmol, 0,67 mol%) Tris(tri-*p*-tolylphosphin)palladium zu. Es schließt sich ein 7-tägiges Erhitzen unter leichtem Rückfluss an, wobei nach 3 d 36,22 mg (0,11 mmol, 5 mol%) **65** und ca. 5 mg (0,005 mmol, 0,2 mol%) Palladiumkatalysator und 24 h vor Reaktionsende 0,7 mL (6,64 mmol) Brombenzol zugegeben werden. Nach Reaktionsende werden dem Kolbeninhalt 20 mL Tetrahydrofuran und 10 mL Wasser zur Verbesserung der Phasenseparation zugegeben und die wässrige Phase abgetrennt. Das Lösungsmittel wird im Anschluss am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in ca. 30 mL Methylenchlorid aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum leicht eingeeengt und das Polymer durch die Zugabe von 400 mL *n*-Hexan zur Fällung gebracht, abzentrifugiert und im Vakuum über CaCl₂ getrocknet.

Ausbeute: 1 g (1,52 mmol, 68 %) graues Polymer

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,17 (2m, 8H, H¹⁰⁻¹¹); 1,35 (m, 4H, H¹²); 1,50 (m, 4H, H⁹); 2,40 (t, 4H, H¹³); 2,63 (t, 12H, H⁸, H¹⁴); 3,25 (s, 12H, H¹⁶); 3,38 (t, 8H, H¹⁵); 7,21 (d, 2H, H³); 7,42 (d, 4H, H⁶); 7,69 (d, 4H, H⁵)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 26,71 (C¹²); 27,39 (C¹¹); 29,65 (C¹⁰); 31,66 (C⁹); 32,76 (C⁸); 53,96 (C¹⁴); 55,44 (C¹³); 58,94 (C¹⁶); 71,10 (C¹⁵); 126,77 (C⁵); 129,94 (C⁶); 131,11 (C³); 137,63 (C²); 139,25; 140,54; 141,04 (C¹, C⁴, C⁷)

Poly[4,4'-biphenylen-*alt*-2,5-bis[(bis-6-(2-methoxyethyl)aminomethylen]-1,4-phenylen] **67a(α)**



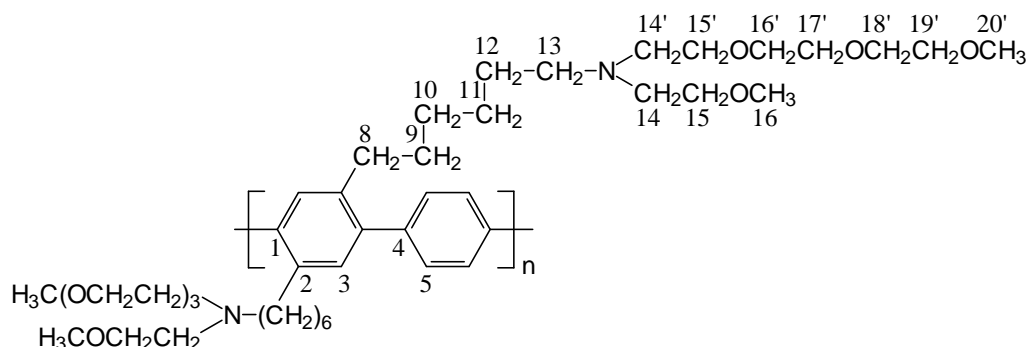
1,50 g (2,85 mmol, 1 eq) **39a(α)**, 918,6 mg (2,85 mmol, 1 eq) **65** und 7,51 g NaHCO₃ werden in einem 250 mL Dreihalskolben eingewogen. Die Apparatur wird 2 mal evakuiert und mit Stickstoff belüftet. Im Anschluss erfolgt die Zugabe von 73,6 mL Tetrahydrofuran und 50,2 mL Wasser im Stickstoffgegenstrom. Man entgast den Kolbeninhalt ca. 6 mal und gibt zu der farblosen Suspension 10,10 mg (0,01 mmol, 0,35 mol%) Tris(tri-*p*-tolylphosphin)palladium. Nach 3-tägigem Erhitzen unter Rückfluss dosiert man 45,93 mg (0,14 mmol, 5 mol%) **65** und ca. 3 mg (0,003 mmol, 0,1 mol%) Pd-Katalysator zu und erhitzt 4 d unter Rückfluss, wobei 24 h vor Reaktionsabbruch 0,9 mL (8,54 mmol) Brombenzol zugegeben werden. Nach Reaktionsende werden dem Kolbeninhalt zur Verbesserung der Phasenseparation 20 mL Tetrahydrofuran und 10 mL Wasser zugeführt und die Phasen mit Hilfe eines Scheidetrichters voneinander getrennt. Das Lösungsmittel der organischen Phase wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in 50 mL Toluol aufgenommen. Die Suspension wird anschließend ca. 2 h unter Rückfluss erhitzt, bis eine gelbliche Lösung entstanden ist, und heiß filtriert. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer eingeengt und das Polymer durch die Zugabe von 400 mL *n*-Hexan zur Fällung gebracht. Nach dem Zentrifugieren wird das Polymer im Vakuum über CaCl₂ getrocknet.

Ausbeute: 890 mg (1,72 mmol, 60 %) farbloses Polymer

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2,65 (t, 8H, H¹⁴); 3,20 (s, 12H, H¹⁶); 3,39 (t, 8H, H¹⁵); 3,71 (s, 4H, H⁸); 7,24 (s, 2H, H³); 7,40 (d, 4H, H⁶); 7,67 (d, 4H, H⁵)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 53,92 (C¹⁴); 56,74 (C⁸); 58,85 (C¹⁶); 71,29 (C¹⁵); 126,67 (C⁵); 129,99 (C⁶); 131,59 (C³); 135,46 (C²); 139,39; 140,49; 140,90 (C¹, C⁴, C⁷)

Poly[1,4-phenylen-*alt*-2,5-bis[bis-6-(2-methoxyethyl-2-methoxydiethoxyethyl)-aminoethyl]-1,4-phenylen] **66b(β)**



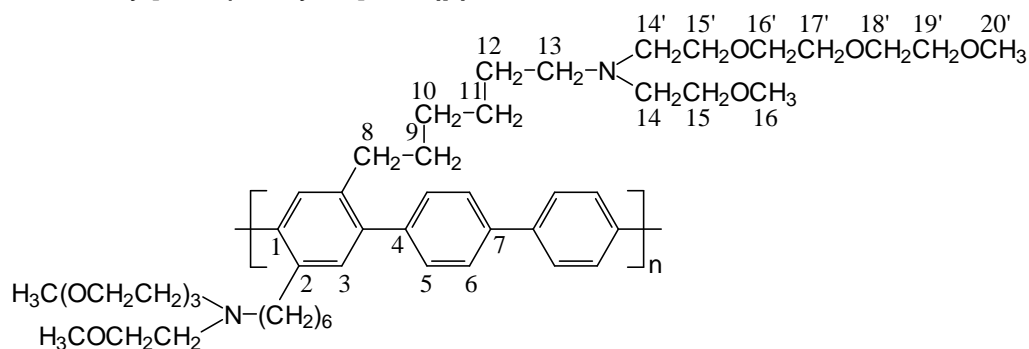
Man legt 1,24 g (1,476 mmol, 1 eq) **39b(β)**, 362,43 mg (1,476, 1 eq) **62** und 3,87 g Na₂CO₃ in einem Dreihalskolben in 15 mL Tetrahydrofuran und 15 mL entgastem Wasser vor. Der Kolbeninhalt wird dann ca. 5 mal entgast und die Reaktionsmischung mit 13,2 mg (0,0114 mmol, 0,77 mol%) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium versetzt. Nach 4-tägigem Erhitzen unter leichtem Rückfluss erfolgt die Zugabe von 18,1 mg (0,074 mmol, 5 mol%) **62** und 1,7 mg (0,001 mmol, 0,1 mol%) Palladiumkatalysator und erhitzt weitere 4 d unter Rückfluss, wobei 24 h vor Reaktionsende 0,5 mL (4,74 mmol) Brombenzol zugespritzt werden. Nach Beendigung der Reaktion werden 30 mL Methylenchlorid und 15 mL Wasser zugegeben und beide Phasen voneinander getrennt. Die wässrige Phase wird im Anschluss zweimal mit je 20 mL Methylenchlorid extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und filtriert. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 3 mL Methylenchlorid aufgenommen und durch langsames Zutropfen in 250 mL *n*-Hexan zur Fällung gebracht. Nach dem Abzentrifugieren wird das Polymer im Hochvakuum über CaCl₂ getrocknet.

Ausbeute: 954 mg (1,25 mmol, 85 %) hellbraunes Polymer

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,23 (m, 4H, H¹¹); 1,29 (m, 4H, H¹⁰); 1,41 (m, 4H, H¹²); 1,58 (m, 4H, H⁹); 2,47 (t, 4H, H¹³); 2,68; 2,70 (2t, 12H, H⁸, H¹⁴, H^{14'}); 3,31; 3,35 (2s, 6H, H¹⁶, H^{20'}); 3,42 (t, 4H, H¹⁵); 3,52 (t, 4H, H^{15'}); 3,54 (t, 4H, H^{19'}); 3,58–3,63 (m, 12H, H^{16'-18'}); 7,23 (H³); 7,44 (H⁵)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 27,07 (C¹²); 27,38 (C¹¹); 29,72 (C¹⁰); 31,68 (C⁹); 32,80 (C⁸); 53,95; 54,03 (C¹⁴, C^{14'}); 55,57 (C¹³); 58,78; 58,99 (C¹⁶, C^{20'}); 69,77 (C^{19'}); 70,42; 70,53; 70,64 (C^{16'-18'}); 71,20 (C^{15'}); 71,96 (C¹⁵); 129,00 (C⁵); 131,05 (C³); 137,52 (C²); 140,36 (C¹); 140,56 (C⁴)

Poly[4,4'-biphenyl-*alt*-2,5-bis[bis-6-(2-methoxyethyl-2-methoxydiethoxyethyl)-aminoethyl]-1,4-phenylen] **67b(β)**



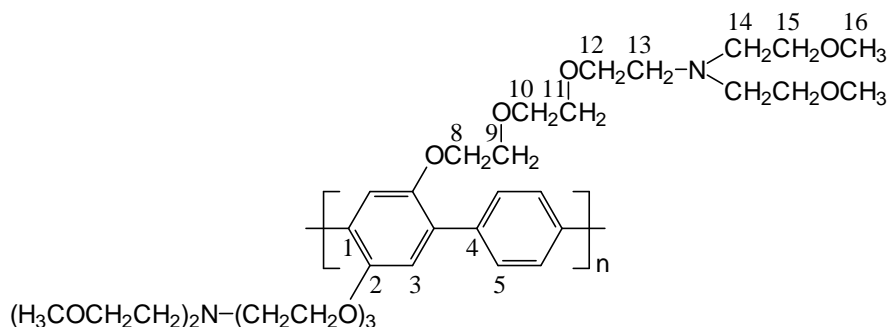
614,9 mg (0,730 mmol, 1 eq) **39b(β)**, 234,96 mg (0,730 mmol, 1 eq) **65** und 1,92 g NaHCO_3 werden in einem 100 mL Dreihalskolben eingewogen. Die Apparatur wird 2 mal evakuiert und mit Stickstoff belüftet. Im Anschluss erfolgt die Zugabe von 11,6 mL Tetrahydrofuran im Stickstoffgegenstrom. Im Vakuum werden danach unter Rühren ca. 2 mL Lösungsmittel abgezogen und es erfolgt die Zugabe von 9,6 mL entgastem Wasser. Der Kolbeninhalt wird dann ca. 5 mal unter starkem Rühren entgast und die Reaktionsmischung mit 7,2 mg (0,006 mmol, 0,85 mol%) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium im Stickstoffgegenstrom versetzt. Nach 4-tägigem Erhitzen unter Rückfluss dosiert man 11,75 mg (0,0365 mmol, 5 mol%) **65** und 1,7 mg (0,001 mmol, 0,2 mol%) Palladiumkatalysator zu und erhitzt weitere 3 d unter Rückfluss, wobei 24 h vor Reaktionsende 0,13 mL (1,23 mmol) Brombenzol zugegeben werden. Nach Beendigung der Reaktion werden 5 mL Tetrahydrofuran und 5 mL Wasser zudosiert, um die Phasenseparation zu erleichtern. Nachdem die wässrige Phase abgetrennt worden ist, wird diese 2 mal mit 10 mL Methylenchlorid gewaschen und die vereinigten organischen Phasen im Anschluss 2 mal gegen jeweils 20 mL Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird dann über MgSO_4 getrocknet und filtriert. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 2 mL Methylenchlorid aufgenommen und durch langsames Eintropfen in 150 mL *n*-Hexan zur Fällung gebracht. Nach dem Abzentrifugieren wird das Polymer im Hochvakuum über CaCl_2 getrocknet.

Ausbeute: 426,46 mg (0,51 mmol, 70 %) dunkelbraunes Polymer

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1,20 (m, 4H, H^{11}); 1,24 (m, 4H, H^{10}); 1,42 (m, 4H, H^{12}); 1,54 (m, 4H, H^9); 2,53 (t, 4H, H^{13}); 2,64 (t, 4H, H^8); 2,74 (t, 8H, H^{14} , $\text{H}^{14'}$); 3,28; 3,33 (2s, 6H, H^{16} , $\text{H}^{20'}$); 3,42 (t, 4H, $\text{H}^{15'}$); 3,50 (t, 4H, H^{15}); 3,52 (t, 4H, $\text{H}^{19'}$); 3,56–3,61 (m, 12H, $\text{H}^{16'-18'}$); 7,21 (H^3); 7,47 (H^6); 7,74 (H^5)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 26,66 (C^{12}); 27,21 (C^{11}); 29,49 (C^{10}); 31,50 (C^9); 32,59 (C^8); 53,74; 53,88 (C^{14} , $\text{C}^{14'}$); 55,33 (C^{13}); 58,73; 58,93 (C^{16} , $\text{C}^{20'}$); 69,47 ($\text{C}^{19'}$); 70,33; 70,44; 70,54 ($\text{C}^{16'-18'}$); 70,91 ($\text{C}^{15'}$); 71,86 (C^{15}); 126,61 (C^5); 129,75 (C^6); 130,89 (C^3); 137,44 (C^2); 139,09 (C^7); 140,37 (C^1); 140,88 (C^4)

Poly[1,4-phenylen-*alt*-2,5-bis[(bis-6-(2-methoxyethyl)amino)-tris(oxyethylen)]-1,4-phenylen] **66c(α)**



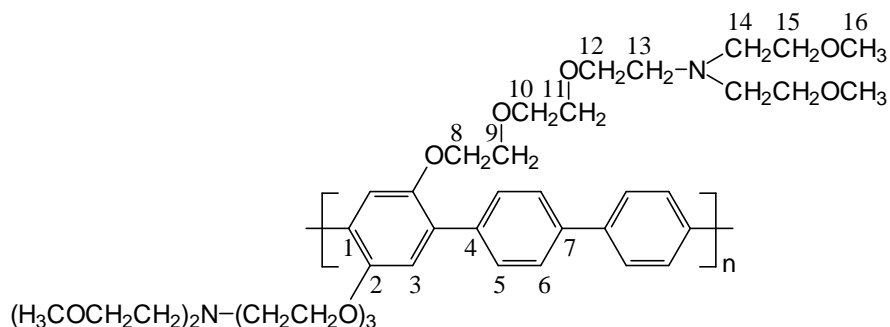
Man legt 606,8 mg (0,795 mmol, 1 eq) **39c(α)**, 199,4 mg (0,795 mmol, 1 eq) **62** und 2,10 g NaHCO₃ in einem 100 mL Dreihalskolben vor. Die Apparatur wird evakuiert und mit Stickstoff belüftet. Im Anschluss erfolgt die Zugabe von 12,4 mL reinem Tetrahydrofuran, wobei 2 mL im Vakuum entfernt werden. Im Stickstoffgegenstrom werden dann 10,4 mL entgastes Wasser zugegeben, der Kolbeninhalt ca. 5 mal unter starkem Rühren entgast und die Reaktionsmischung mit 7,1 mg (0,006 mmol, 0,77 mol%) Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium versetzt. Nach 3 d Erhitzen unter leichtem Rückfluss erfolgt die Zugabe von 9,8 mg (0,04 mmol, 5 mol%) **62** und 2,5 mg (0,0015 mmol, 0,28 mol%) Palladiumkatalysator. Anschließend erhitzt man die Reaktionslösung weitere 4 d unter Rückfluss, wobei 24 h vor Reaktionsende 0,14 mL (1,35 mmol) Brombenzol zugegeben werden. Zur Erleichterung der Phasenseparation werden dem Kolbeninhalt 5 mL Tetrahydrofuran und 10 mL Wasser zugesetzt. Nach Abtrennung der wässrigen Phase wird diese 3 mal mit 15 mL Methylenchlorid extrahiert, die vereinigten organischen Phasen filtriert und mehrmals mit jeweils 20 mL Wasser gewaschen. Danach wird die organische Phase über MgSO₄ getrocknet, filtriert und am Rotavapor vom Lösungsmittel befreit. Im Anschluss wird der Rückstand in 2 mL Methylenchlorid aufgenommen und durch langsames Eintropfen in 150 mL *n*-Hexan zur Fällung gebracht. Nach dem Abzentrifugieren wird das Polymer im Hochvakuum über CaCl₂ getrocknet.

Ausbeute: 367,4 mg (0,54 mmol, 68 %) hellbraunes Polymer

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2,75 (t, 8H, H¹⁴); 2,77 (t, 8H, H¹³); 3,30 (s, 12H, H¹⁶); 3,43 (t, 8H, H¹⁵); 3,55–3,64 (m, 32H, H¹⁰⁻¹²); 3,81 (t, 4H, H⁹); 4,16 (t, 4H, H⁸); 7,11 (s, 2H, H³); 7,70 (s, 4H, H⁵)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 54,49; 54,58 (C¹³, C¹⁴); 58,76 (C¹⁶); 69,34 (C⁸); 69,83 (C⁹); 70,50; 70,86 (C¹⁰⁻¹²); 71,21 (C¹⁵); 116,85 (C³); 129,12 (C⁵); 130,78 (C¹); 136,87 (C⁴); 150,57 (C²)

Poly[4,4'-biphenyl-*a/t*-2,5-bis[(bis-6-(2-methoxyethyl)amino)-tris(oxyethylen)]-1,4-phenylen] **67c(α)**



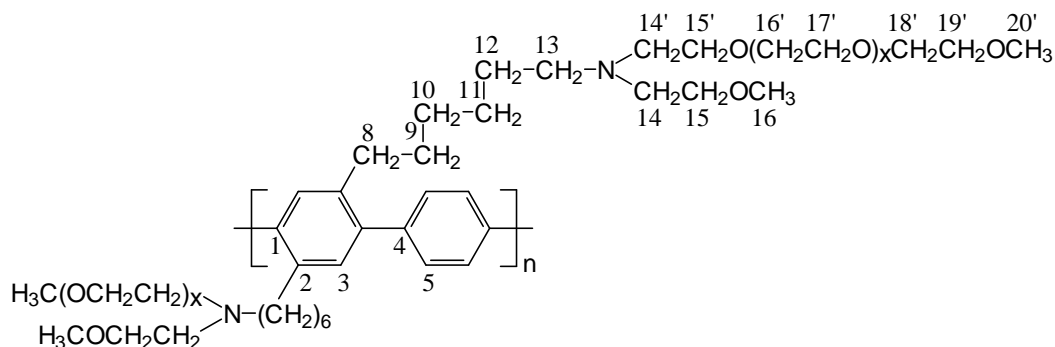
445,2 g (0,5838 mmol, 1 eq) **39c(α)**, 187,99 mg (0,5838 mmol, 1 eq) **65** und 1,53 g NaHCO₃ werden in einem Dreihalskolben eingewogen. Die Apparatur wird evakuiert und mit Stickstoff belüftet. Nach der Zugabe von 9,5 mL Tetrahydrofuran engt man die Lösung unter Rühren im Vakuum auf ca. 7,5 mL ein und dosiert im Anschluss 7,5 mL entgastes Wasser zu. Nachdem die Reaktionsmischung 5 mal entgast wurde, gibt man im Stickstoffgegenstrom 6 mg (0,0052 mmol, 0,89 mol%) Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium zu. Nach 4 d Erhitzen unter Rückfluss dosiert man 9,4 mg (0,0292 mmol, 5 mol%) **65** und 1,3 mg (0,001 mmol, 0,2 mol%) Palladiumkatalysator zu und erhitzt die Reaktionsmischung weitere 3 d, wobei 24 h vor Reaktionsabbruch 0,12 mL (0,99 mmol, 1,7 eq) Brombenzol zugegeben werden. Nach Reaktionsende werden dem Kolbeninhalt 50 mL Methylenchlorid und 30 mL Wasser zudosiert, dieser filtriert und die Phasen mit Hilfe eines Scheidetrichters voneinander getrennt. Die wässrige Phase wird im Anschluss 2 mal mit 10 mL Methylenchlorid extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden 3 mal mit 25 mL Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und filtriert. Nach der Entfernung des Lösungsmittels am Rotavapor wird das Polymer über CaCl₂ im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 334 mg (0,46 mmol, 78 %) hellbraunes Polymer

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2,76 (t, 8H, H¹⁴); 2,79 (t, 8H, H¹³); 3,30 (s, 12H, H¹⁶); 3,44 (t, 8H, H¹⁵); 3,56–3,64 (m, 32H, H¹⁰⁻¹²); 3,81 (t, 8H, H⁹); 4,16 (t, 4H, H⁸); 7,11 (s, 2H, H³); 7,46 (s, 4H, H⁶); 7,73 (s, 4H, H⁵)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 54,39; 54,51 (C¹³, C¹⁴); 58,77 (C¹⁶); 69,34 (C⁸); 69,71; 69,80; 70,50; 70,82 (C⁹⁻¹²); 71,07 (C¹⁵); 116,66 (C³); 126,61 (C⁶); 129,94 (C⁵); 137,14 (C⁷); 139,25 (C⁴); 139,47 (C⁸); 150,49 (C²)

Poly[1,4-phenylen-*alt*-2,5-bis[bis-6-(2-methoxyethyl-2-methoxypolyethoxyethyl)-aminoethyl]-1,4-phenylen] **66b**(γ)



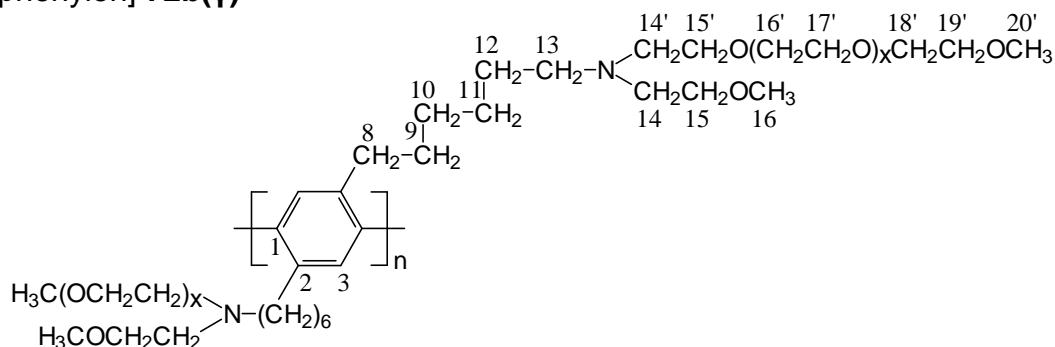
In einem 100 ml Dreihalskolben werden 131,8 mg (0,111 mmol, 1eq) **39b**(γ), 29,3 mg (0,119 mmol, 1,07 eq) **62** und 30,8 mg NaHCO₃ vorgelegt. Der Kolben wird evakuiert, mit Stickstoff belüftet und im Anschluss werden 3,7 mL Tetrahydrofuran zudosiert, wobei ca. 2 mL im Vakuum wieder entfernt werden. Danach erfolgt die Zugabe von 1,7 mL entgastem Wasser. Der Kolbeninhalt wird unter starkem Rühren der Reaktionsmischung 5 mal entgast und mit 1,3 mg (0,0011 mmol, 0,92 mol%) Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium im Stickstoffgegenstrom versetzt. Anschließend wird die Reaktionsmischung 4 d unter Rückfluss erhitzt und es werden 1,4 mg (0,006 mmol, 5 mol%) **62** und ca. 0,3 mg (0,002 mmol, 0,2 mol%) Palladiumkatalysator zudosiert. Nach Weiterem 3-tägigem Kochen unter Rückfluss und dem anschließenden Abkühlen der Reaktionsmischung werden dem Kolbeninhalt 10 mL Methylenchlorid und 10 mL Wasser zugegeben. Nachdem die wässrige Phase abgetrennt worden ist, wird diese 2 mal mit 8 mL Methylenchlorid extrahiert, die vereinigten organischen Phasen im Anschluss 2 mal mit jeweils 15 mL Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und filtriert. Im Anschluss wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Polymer im Hochvakuum über CaCl₂ getrocknet.

Ausbeute: 84,5 mg (0,08 mmol, 78 %) dunkelbraunes Polymer

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,23 (m, 4H, H¹¹); 1,30 (m, 4H, H¹⁰); 1,40 (m, 4H, H¹²); 1,58 (m, 4H, H⁹); 2,45 (t, 4H, H¹³); 2,66 (2t, 12H, H⁸, H¹⁴, H^{14'}); 3,29; 3,35 (2s, 6H, H¹⁶, H^{20'}); 3,41 (t, 4H, H^{15'}); 3,52 (t, 4H, H¹⁵); 3,54 (t, 4H, H^{19'}); 3,56–3,63 (m, 12H, H^{16'-18'}); 7,23 (H³) 7,43 (H⁵)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 27,93 (C¹²); 27,36 (C¹¹); 29,66 (C¹⁰); 31,71 (C⁹); 32,64 (C⁸); 53,89 (C¹⁴, C^{14'}); 55,49 (C¹³); 58,79; 58,99 (C¹⁶, C^{20'}); 69,65 (C^{19'}); 70,52 (C^{16'-18'}); 71,11 (C^{15'}); 71,88 (C¹⁵); 128,99 (C⁵); 131,05 (C³); 137,43 (C²); 140,38 (C¹); 140,55 (C⁴)

Poly[2,5-bis[bis-6-(2-methoxyethyl-2-methoxypolyethoxyethyl)aminoethyl]-1,4-phenylen] **72b(y)**



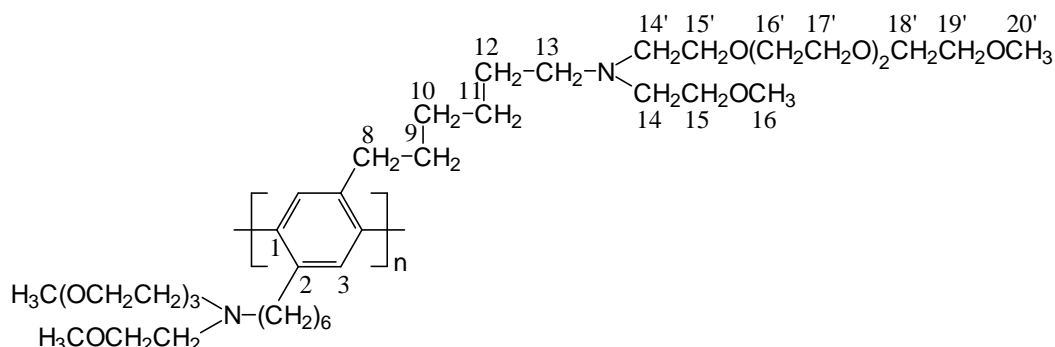
In einem Schlenkgefäß löst man unter Stickstoff 54,98 mg (0,35 mmol, 0,35 eq) 2,2'-Bipyridin und 88,03 mg (0,32 mmol, 0,32 eq) Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) in einer Mischung aus 1,2 mL Dimethylformamid und 1,8 mL Toluol. Anschließend werden 0,05 mL (0,35 mmol, 0,35 eq) 1,5-Cyclooctadien im Stickstoffgegenstrom zugespritzt und die schwarze Lösung für ca. 30 min bei 80 °C erhitzt. In einem zweiten Schlenkgefäß werden 250 mg (0,21 mmol, 0,21 eq) **39b(y)** eingewogen und die Apparatur mehrmals evakuiert und mit Stickstoff belüftet. Danach erfolgt die Zugabe von 1,4 mL Toluol. Es wird wiederum mehrmals evakuiert und belüftet. Nachdem sich **39b(y)** vollständig gelöst hat, überführt man die Lösung in das den aktivierten Katalysator enthaltende Schlenkgefäß. Anschließend wird 6 d unter starkem Rühren bei 80 °C erhitzt. Nach ca. 4 d beobachtet man eine Grünfärbung und eine Trübung der Reaktionslösung. Nach Beendigung der Reaktion werden 10 mL Chloroform zugegeben, die Suspension filtriert und die Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Daraufhin wird der schwarze Feststoff nochmals in 15 mL Chloroform aufgenommen, filtriert und der Filterkuchen mehrmals mit Chloroform gewaschen. Die Chloroform-Phase wird dann 3 mal mit je 15 mL Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Anschließend wird das Rohprodukt in 15 mL Chloroform aufgenommen und mit der gleichen Menge einer gesättigten EDTA-Lösung versetzt. Danach wird 7 d stark gerührt, wobei die EDTA-Lösung farblos bleibt. Die Phasen werden im Anschluss separiert und die organische Phase 2 mal mit 30 mL Wasser gewaschen. Nach Trocknung über MgSO₄ und anschließender Filtration wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen.

Ausbeute: 171,80 mg (0,17 mmol, 80 %) hellbraunes Polymer

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,23 (m, 4H, H¹¹); 1,28 (m, 4H, H¹⁰); 1,43 (m, 4H, H¹²); 1,56 (m, 4H, H⁹); 2,49 (t, 4H, H¹³); 2,69 (2t, 12H, H⁸, H¹⁴, H^{14'}); 3,31; 3,35 (2s, 6H, H¹⁶, H^{20'}); 3,43 (t, 4H, H^{15'}); 3,52 (2t, 8H, H¹⁵, H^{19'}); 3,50–3,63 (m, 12H, H^{16'-18'}); 7,06 (H³)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 26,82 (C¹²); 27,19 (C¹¹); 29,61 (C¹⁰); 31,18 (C⁹); 32,67 (C⁸); 53,83 (C¹⁴, C^{14'}); 55,39 (C¹³); 58,75; 58,94 (C¹⁶, C^{20'}); 69,63 (C^{19'}); 70,50 (C^{16'-18'}); 71,06 (C^{15'}); 71,86 (C¹⁵); 129,89 (C²); 137,55 (C³); 141,18 (C¹)

Poly[2,5-bis[bis-6-(2-methoxyethyl-2-methoxydiethoxyethyl)aminohexyl]-1,4-phenylen] **72b(β)**



Man legt 123,7 mg (0,72 mmol, 0,72 eq) 2,2'-Bipyridin und 198,1 mg (0,72 mmol, 0,72 eq) Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) unter Stickstoff in einem Schlenkrohr vor. Anschließend erfolgt die Zugabe von 2,4 mL Dimethylformamid und 3,6 mL Toluol. Der schwarzen Lösung werden daraufhin 0,09 mL (0,72 mmol, 0,72 eq) 1,5-Cyclooctadien im Stickstoffgegenstrom zudosiert. Danach erwärmt man für ca. 30 min bei 80 °C. In einem zweiten Schlenkrohr werden 400 mg (0,475 mmol) **39b(β)** vorgelegt und die Apparatur mehrmals evakuiert und mit Stickstoff belüftet. Nach der Zugabe von 2,4 mL Toluol wird wiederum mehrmals entgast und die Lösung von **39b(β)** in den aktivierten Katalysator überführt. Im Anschluss wird 6 d unter starkem Rühren bei 80 °C erhitzt, wobei man nach ca. 4 d eine Grünfärbung und eine Trübung der Reaktionslösung beobachtet. Nach Beendigung der Reaktion werden 10 mL Chloroform zugegeben, die Suspension filtriert und die Lösungsmittel am Rotavapor und danach im Hochvakuum über CaCl₂ entfernt. Danach wird der schwarze Feststoff nochmals in 30 mL Chloroform aufgenommen, über eine Glasfritte (Por.3) filtriert und der Filterkuchen mehrmals mit Chloroform gewaschen. Die Chloroform-Phase wird dann 3 mal mit je 40 mL Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Anschließend wird das Rohprodukt in 20 mL Chloroform aufgenommen, mit 20 mL einer gesättigten EDTA-Lösung versetzt und zunächst für 7 d so oft gewaschen, bis die EDTA-Lösung keine Farbveränderung mehr zeigt. Nach der Phasenseparation wird die organische Phase 3 mal mit Wasser (20 mL) nachgewaschen. Nach Trocknung über MgSO₄ und anschließender Filtration wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

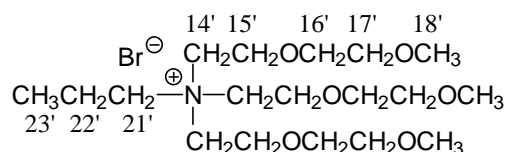
Ausbeute: 264, 8 mg (0,39 mmol, 82%) hellbraunes Polymer

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,24 (m, 4H, H¹¹); 1,29 (m, 4H, H¹⁰); 1,42 (m, 4H, H¹²); 1,55 (m, 4H, H⁹); 2,49 (t, 4H, H¹³); 2,69 (2t, 12H, H⁸, H¹⁴, H^{14'}); 3,31; 3,36 (2s, 6H, H¹⁶, H^{20'}); 3,43 (t, 4H, H^{15'}); 3,54 (2t, 8H, H¹⁵, H^{19'}); 3,57–3,63 (m, 12H, H^{16'-18'}); 7,06 (H³)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 27,86 (C¹²); 27,30 (C¹¹); 29,72 (C¹⁰); 31,68 (C⁹); 32,80 (C⁸); 53,84 (C¹⁴, C^{14'}); 55,50 (C¹³); 58,79; 58,99 (C¹⁶, C^{20'}); 69,57 (C^{19'}); 70,40; 70,50 (C^{16'-18'}); 71,20 (C^{15'}); 71,92 (C¹⁵); 128,16 (C²); 137,72 (C³); 139,89 (C¹)

9.5 Polymeranaloge Umsetzungen

Modellamin **74**



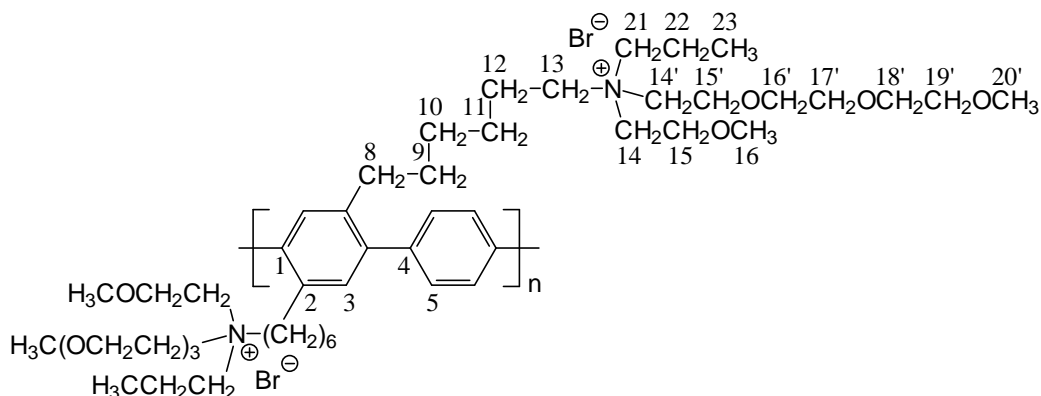
1,00 g (3,0875 mmol, 0,99 mL, 1 eq) **73** werden in einem mit Stickstoff gespülten Zweihalskolben vorgelegt. Anschließend gibt man im Stickstoffgegenstrom 22,5 mL (247 mmol, 30,4 g, 80 eq) wasserfreies Propylbromid zu und erhitzt die Lösung 15 d unter leichtem Rückfluss. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert und das Produkt über CaCl₂ im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,12 g (2,96 mmol, 96 %) dunkelbraunes Öl

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0,96 (t, 3H, H^{23'}); 1,81 (m, 2H, H^{22'}); 3,34 (s, 3H, H^{18'}); 3,50 (2t, 4H, H^{17'}, H^{21'}); 3,61 (t, 2H, H^{16'}); 3,85 (t, 2H, H^{14'}); 3,93 (t, 2H, H^{15'})

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 9,96 (C^{23'}); 15,75 (C^{22'}); 58,45 (C^{18'}); 59,45 (C^{14'}); 63,04 (C^{21'}); 64,27 (C^{15'}); 69,92 (C^{16'}); 71,21 (C^{17'})

Poly[1,4-phenylen-*alt*-2,5-bis[bis-6-(2-methoxyethyl-2-methoxydiethoxyethyl)-aminohexyl-ammoniumbromid]-1,4-phenylen] **76b(β)**



In einem 100 mL Zweihalskolben werden 54 mg (0,071 mmol, 1 eq) **66b(β)** vorgelegt und zur Entfernung vorhandenen Wassers 2 mal in 3 mL Methylenchlorid gelöst, wobei das Lösungsmittel jeweils unter Rühren im Hochvakuum entfernt wird. Danach wird **66b(β)** weitere 2 h im Vakuum getrocknet. Im Anschluss erfolgt im Stickstoffgegenstrom die Zugabe von 5 mL (54,88 mmol, 6,75 g, 770 eq) wasserfreiem Propylbromid. Daraufhin erhitzt man 7 d unter leichtem Rückfluss. Nach 3 d beginnt das Produkt sukzessive aus der

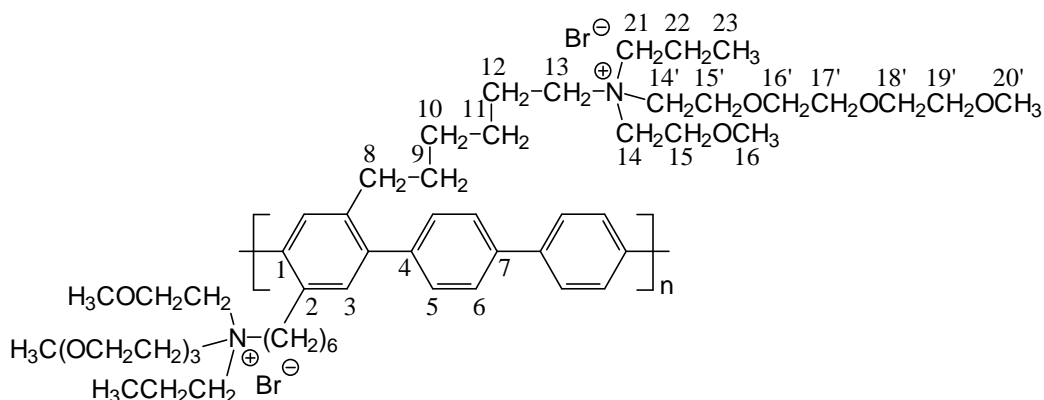
Reaktionslösung auszufallen. Nach Beendigung der Reaktion wird die Suspension filtriert und der Polyelektrolyt über P_2O_5 im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 50,66 mg (0,06 mmol, 86 %) zähes, braunes Öl

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0,94$ (t, 6H, H^{23}); 1,28; 1,32 (2m, 8H, H^{10-11}); 1,55 (m, 4H, H^9); 1,71 (m, 4H, H^{12}); 1,72 (m, 4H, H^{22}); 2,65 (t, 4H, H^8); 3,30 (s, 12H, H^{16} , $\text{H}^{20'}$); 3,37 (t, 4H, H^{21}); 3,47–3,61 (m, 20H, H^{13} , $\text{H}^{16'-18'}$); 3,78 (t, 12H, H^{14} , $\text{H}^{14'}$, H^{15}); 3,90 (t, 4H, $\text{H}^{15'}$); 7,20 (s, 2H, H^3); 7,41 (s, 4H, H^5)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 10,64$ (C^{23}); 15,97 (C^{22}); 22,33 (C^{12}); 26,04 (C^{11}); 29,10 (C^{10}); 31,23 (C^9); 32,55 (C^8); 58,89; 59,13 (C^{16} , $\text{C}^{20'}$); 59,51 (C^{14} , $\text{C}^{14'}$); 60,63 (C^{13}); 62,12 (C^{21}); 64,67 ($\text{C}^{15'}$); 66,06 (C^{15}); 70,29 ($\text{C}^{16'-18'}$); 71,77 ($\text{C}^{19'}$); 128,96 (C^5); 130,99 (C^3); 137,12 (C^2); 140,10 (C^1); 140,47 (C^4)

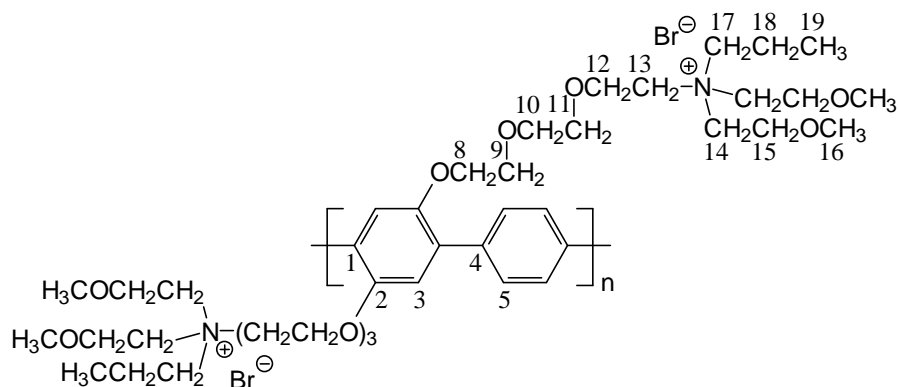
Poly[4,4'-biphenyl-*a/t*-2,5-bis[bis-6-(2-methoxyethyl-2-methoxydiethoxyethyl)-aminoethyl-ammoniumbromid]-1,4-phenylen] **77b(β)**



100 mg (0,12 mmol, 1 eq) **67b(β)** werden im Reaktionskolben vorgelegt und zur Entfernung vorhandenen Wassers 2 mal in jeweils 5 mL Methylenchlorid aufgeschlämmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und **67b(β)** werden im Stickstoffgegenstrom 7,65 mL (84 mmol, 700 eq) Propylbromid zugegeben. Danach erhitzt man die Lösung 7 d unter Rückfluss, wobei nach 4 d ein Feststoff aus der Lösung ausfällt, dessen Menge sukzessive zunimmt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Suspension filtriert und der Feststoff über CaCl_2 im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 89 mg (0,106 mmol, 88 %) grauer Feststoff

Poly[1,4-phenylen-*alt*-2,5-bis[(bis-6-(2-methoxyethyl)amino)-tris(oxyethylen)-ammoniumbromid]-1,4-phenylen] **76c(α)**



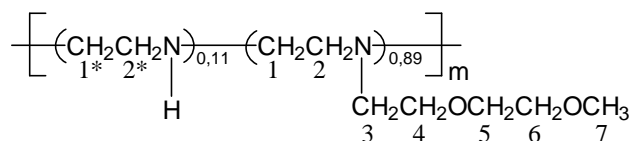
100 mg (0,147 mmol, 1 eq) **66c(α)** werden in einem Zweihalskolben vorgelegt, zur Entfernung vorhandenen Wassers 2 mal in jeweils 5 mL Methylenchlorid aufgeschlämmt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend gibt man im Stickstoffgegenstrom 1,4 mL (15 mmol, 1,84 g, 350 eq) wasserfreies Propylbromid zu und kocht die Suspension 7 d unter leichtem Rückfluss. Nach 4 d beginnt der Polyelektrolyt sukzessive aus der Suspension auszufallen. Nach dem Ende der Reaktion wird die Suspension filtriert und der Rückstand im Hochvakuum über CaCl_2 getrocknet. Im Anschluss wird der getrocknete Feststoff in 5 mL Wasser aufgeschlämmt, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Polyelektrolyt wird danach über P_2O_5 im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 18 mg (0,02 mmol, 14 %) hellbrauner, faseriger Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0,94$ (t, 6H, H^{23}); 1,84 (m, 4H, H^{22}); 3,41 (s, 6H, H^{16}); 3,41–4,04 (m, 28H, H^{9-15}); 3,57 (t, 4H, H^{21}); 4,40 (t, 4H, H^8); 7,23 (s, 2H, H^3); 7,89 (s, 4H, H^5)

9.6 Polymeranaloge Reaktionen am Polyethylenimin

Ethoxylierung des niedermolekularen Polyethylenimins **90g**



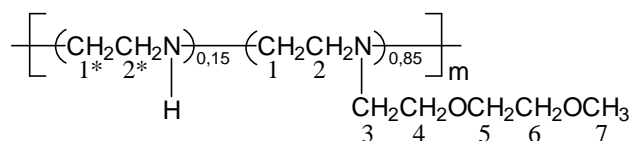
In einem 250 mL Zweihalskolben werden 3,07 g (71,31 mmol, 1eq) **84** und 7,6 g (71,7 mmol, 1,16 eq) Na₂CO₃ vorgelegt und im Stickstoffgegenstrom 80 mL Chloroform zudosiert. Anschließend tropft man unter starkem Rühren 7,2 mL (52,98 mmol, 9,7 g, 0,74 eq) 1-Brom-2-(methoxyethoxy)-ethan langsam zu und erhitzt den Kolbeninhalt 4 d unter leichtem Rückfluss. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionssuspension 1 d stehen gelassen, wobei sich das Na₂CO₃ am Boden abgesetzt. Danach wird das Rohprodukt vorsichtig filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach der Aufnahme in wenig Chloroform wird das Produkt über eine Glasfritte (Por. 4) filtriert, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und im Hochvakuum über CaCl₂ getrocknet. Das viskose Rohprodukt wird im Anschluss durch säulenchromatographische Reinigung über mit Divinylbenzol vernetzten Polystyrolkugeln (Bio-Beads SX-12) mit einem Gemisch aus Toluol / Methylenchlorid (1:1) und 2 Vol.-% Triethylamin als mobiler Phase filtriert und so von Na₂CO₃-Resten, welche erst wesentlich später von der Säule eluieren, befreit. Nachdem man das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert hat, wird das viskose Öl im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 7,66 g (59,19 mmol, 85 %) hellbraunes, viskoses Öl

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2,39–2,81 (m, 4H, H¹, H²); 2,68 (t, 2H, H³); 3,32 (s, 3H, H⁷); 3,46 (t, 2H, H⁴); 3,48 (t, 2H, H⁶); 3,55 (t, 2H, H⁵)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 47,18–49,09 (C^{1*}, C^{2*}); 53,28–54,08 (C¹, C²); 54,34 (C³); 58,93 (C⁷); 69,61 (C⁴); 70,19 (C⁵); 71,82 (C⁶)

Ethoxylierung des hochmolekularen Polyethylenimins **91d**

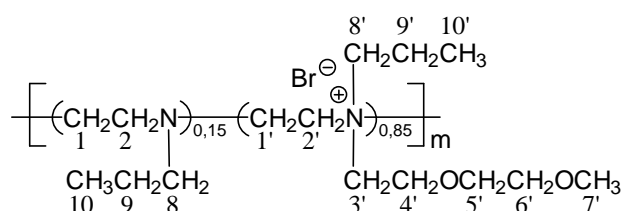


Man legt 3,06 g (71,09 mmol, 1 eq) **85** und 6,5 g (60,03 mmol, 1,16 eq) Na_2CO_3 in 80 mL Chloroform vor und gibt im Stickstoffgegenstrom 7,18 mL (52,98 mmol, 9,7 g, 0,74 eq) 1-Brom-2-(methoxyethoxy)-ethan zu. Die Suspension wird unter starkem Rühren 4 d unter Rückfluss erhitzt und die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen, wobei sich das Na_2CO_3 am Kolbenboden absetzt. Danach wird die Reaktionsmischung vorsichtig filtriert, die Lösung über Nacht stehen gelassen und erneut filtriert. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde, wird das Produkt im Hochvakuum über CaCl_2 getrocknet. Das getrocknete braune Produkt wird im Anschluss in ca. 150 mL hochreinem Wasser gelöst und in einer Ultrafiltrationszelle (NMWL 5000) mit 11 L bidestilliertem Wasser bei 1 bar gereinigt, bis die Leitfähigkeit des Filtrats 0,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ beträgt. Ein Teil der Lösung wurde im Anschluss gefriergetrocknet.

Ausbeute: 7,66 g (59,19 mmol, 85 %) hellbraunes, viskoses Öl

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2,38–2,76 (m, 4H, H¹, H²); 2,67 (t, 2H, H³); 3,31 (s, 3H, H⁷); 3,46 (t, 2H, H⁴); 3,48 (t, 2H, H⁶); 3,52 (t, 2H, H⁵)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 47,83-49,21 (C^{1*}, C^{2*}); 53,45–54,07 (C¹, C²); 54,34 (C³); 58,88 (C⁷); 69,73 (C⁴); 70,21 (C⁵); 71,82 (C⁶)

Quaternisierung des niedermolekularen, ethoxylierten Polyethylenimins **92**

84 mg (0,66 mmol, 1 eq) **84** und 140 mg (1,32 mmol, 2 eq) Na₂CO₃ werden in einem Zweihalskolben zur Entfernung vorhandenen Wassers 4 mL trockenes Methylenchlorid zugegeben und das sich bildende Lösungsmittel/Wasser-Azeotrop im Ölpumpenvakuum entfernt. Im Anschluss wird das Edukt in 4,8 mL (52,7 mmol, 6,48 g, 80 eq) Propylbromid gelöst. Danach wird die Reaktionssuspension unter starkem Rühren 11 d unter leichtem Rückfluss erhitzt, wobei nach 4 d das Produkt sukzessive aus der Lösung ausfällt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Suspension filtriert und der Rückstand (1) im

Hochvakuum getrocknet. Die verbleibende Lösung wird am Rotationsverdampfer abgezogen und das zurückbleibende Produkt (2) ebenfalls über CaCl_2 im Hochvakuum getrocknet.

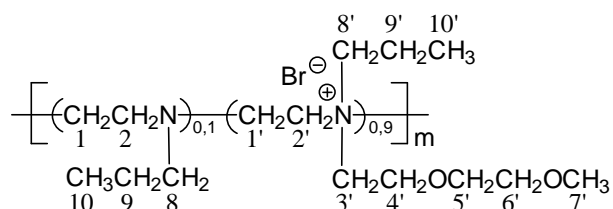
Ausbeute: (1): 100 mg (0,39 mmol, 60 %) braunes, viskoses Öl

(2): 25 mg (0,10 mmol, 15%) braunes, viskoses Öl

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O): $\delta = 0,86\text{--}0,92$ (m, 3H, H^{10}); $0,93\text{--}1,1$ (m, 3H, $\text{H}^{10'}$); $1,46\text{--}1,54$ (m, 2H, H^9); $1,74\text{--}1,95$ (m, 2H, $\text{H}^{9'}$); $2,54$ (m, 2H, H^8); $2,61\text{--}4,26$ (m, 8H, H^1 , H^2 , $\text{H}^{1'}$, $\text{H}^{2'}$); $3,39$ (s, 3H, $\text{H}^{7'}$); $3,49$ (t, 2H, $\text{H}^{8'}$); $3,65$ (t, 2H, $\text{H}^{6'}$); $3,70$ (t, 2H, $\text{H}^{5'}$); $3,84\text{--}4,06$ (m, 2H, $\text{H}^{3'}$, $\text{H}^{4'}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O): $\delta = 12,63$ ($\text{C}^{10'}$); $13,85$ (C^{10}); $17,78\text{--}18,03$ ($\text{C}^{9'}$); $21,65\text{--}22,19$ (C^9); $48,65\text{--}64,67$ (C^1 , C^2 , $\text{C}^{1'}$, $\text{C}^{2'}$); $58,82$ (C^8); $60,86$ ($\text{C}^{7'}$); $61,95$ ($\text{C}^{3'}$); $64,18$ ($\text{C}^{8'}$); $66,54$ ($\text{C}^{4'}$); $72,41$ ($\text{C}^{5'}$); $73,71$ ($\text{C}^{6'}$)

Quaternisierung des hochmolekularen, ethoxylierten Polyethylenimins **93**

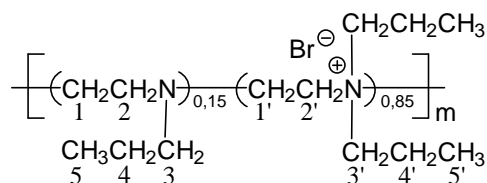


2 g (15,46 mmol, 1 eq) **85** und 3,28 g (30,92 mmol, 2 eq) Na_2CO_3 werden in einem Zweihalskolben vorgelegt und zur Entfernung vorhandenen Wassers 4 mL trockenes Methylenchlorid zugegeben. Nach Entfernung des sich bildenden Lösungsmittel/Wasser-Azeotrops im Ölpumpenvakuum wird **85** in 70 mL (0,77 mol, 94,70 g, 50 eq) Propylbromid gelöst. Danach wird die Reaktionslösung 7 d unter leichtem Rückfluss gekocht, wobei nach 4 d das Produkt sukzessive aus der Lösung ausfällt. Nach der Abdestillation des Propylbromids wird der Rückstand in wenig Chloroform aufgenommen und filtriert. Im Anschluss wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und das Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2,8 g (11,1 mmol, 72 %) hellbrauner, kristalliner Feststoff

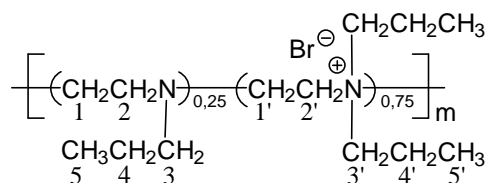
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0,82\text{--}0,93$ (m, 3H, H^{10}); $0,94\text{--}1,15$ (m, 3H, $\text{H}^{10'}$); $1,46\text{--}1,54$ (m, 2H, H^9); $1,72\text{--}1,98$ (m, 2H, $\text{H}^{9'}$); $2,58$ (m, 2H, H^8); $2,58\text{--}4,31$ (m, 8H, H^1 , H^2 , $\text{H}^{1'}$, $\text{H}^{2'}$); $3,31$ (s, 2H, $\text{H}^{7'}$); $3,40$ (m, 2H, $\text{H}^{8'}$); $3,47$ (t, 2H, $\text{H}^{6'}$); $3,65$ (t, 2H, $\text{H}^{5'}$); $3,84\text{--}4,08$ (m, 4H, $\text{H}^{3'}$, $\text{H}^{4'}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 10,47\text{--}10,73$ ($\text{C}^{10'}$); $11,34$ (C^{10}); $15,90\text{--}16,76$ ($\text{C}^{9'}$); $19,59$ (C^9); $45,91\text{--}62,47$ (C^1 , C^2 , $\text{C}^{1'}$, $\text{C}^{2'}$); $56,06$ (C^8); $58,77\text{--}60,50$ ($\text{C}^{8'}$); $60,49$ ($\text{C}^{7'}$); $60,09$ ($\text{C}^{3'}$); $64,68$ ($\text{C}^{4'}$); $70,39$ ($\text{C}^{5'}$); $71,56$ ($\text{C}^{6'}$)

Quaternisierung des niedermolekularen Polyethylenimins mit Propylbromid **94**A) In reinem Propylbromid

In einem Zweihalskolben werden 2,02 g (46,91 mmol, 1 eq) **84** und 5,89 g (55,57 mmol, 1,2 eq) Na₂CO₃ in 50 mL Chloroform suspendiert und es werden im Stickstoffgegenstrom 4,3 mL (5,77 g, 46,91 mmol, 1 eq) Propylbromid zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 4 d unter leichtem Rückfluss erhitzt und im Anschluss über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen, um einen Niederschlag des Na₂CO₃ am Kolbenboden zu erreichen. Dann wird vorsichtig filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das braune, ölige Produkt im Hochvakuum über CaCl₂ getrocknet. Im Anschluss werden 3,08 g (36,16 mmol, 1 eq) des getrockneten Rohproduktes und 5,74 g (54,24 mmol, 1,5 eq) Na₂CO₃ in 150 mL (1,7 mol, 209 g, 31 eq) Propylbromid suspendiert und 7 d unter Rückfluss erhitzt. Nach 4 d beginnt das Produkt sukzessive aus der Reaktionsmischung auszufallen. Nach der Abdestillation des Lösungsmittels wird der Rückstand in wenig Chloroform aufgenommen und über eine Glasfritte (Por.4) filtriert. Im Anschluss wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert und der braune Feststoff im Hochvakuum über CaCl₂ getrocknet.

Ausbeute: 6,48 g (31,1 mmol, 86 %) braunes, viskoses Öl

B) In Chloroform

Zu einer Suspension aus 189 mg (4,39 mmol, 1 eq) **84** und 1,63 g (15,37 mmol, 3,5 eq) Na₂CO₃ (8,78 mmol, 2 eq) in 35 mL Chloroform werden im Stickstoffgegenstrom 8 mL (87,8 mmol, 10,8 g, 20 eq) Propylbromid getropft. Die Reaktionsmischung wird 27 d unter Rückfluss gekocht, das Lösungsmittel anschließend am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Danach wird der getrocknete Rückstand in wenig Chloroform aufgenommen und über eine Glasfritte (Por.4) filtriert. Im

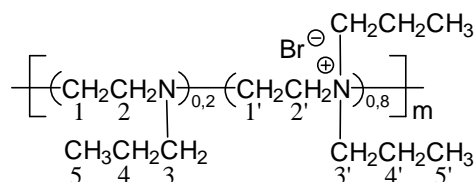
Anschluss wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt über CaCl_2 im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 795 mg (3,82 mmol, 87 %) braunes, viskoses Öl

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0,81 (t, 3H, H^5); 0,96 (t, 6H, $\text{H}^{5'}$); 1,39 (m, 2H, H^4); 1,68 (m, 4H, $\text{H}^{4'}$); 2,35-2,53 (m, 2H, H^3); 3,19-3,45 (m, 4H, $\text{H}^{3'}$); 2,74-4,34 (m, 8H, H^1 , H^2 , $\text{H}^{1'}$, $\text{H}^{2'}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 10,73 ($\text{C}^{5'}$); 11,53 (C^5); 15,71-16,14 ($\text{C}^{4'}$); 19,36-20,64 (C^4); 46,12-48,02 (C^1 , C^2); 50,68 (C^3); 52,12-58,97 ($\text{C}^{1'}$, $\text{C}^{2'}$); 60,59-61,90 ($\text{C}^{3'}$)

Quarternisierung des hochmolekularen Polyethylenimins mit Propylbromid **95**



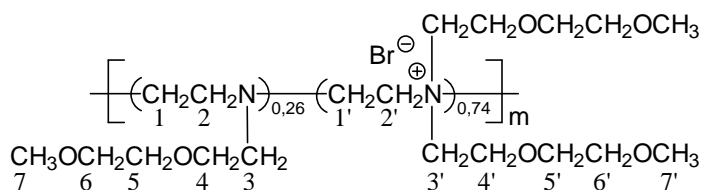
2,08 g (48,19 mmol, 1 eq) **85** und 6,13 g (57,82 mmol, 1,2 eq) Na_2CO_3 werden in einem 250 mL Zweihalskolben in 50 mL Chloroform vorgelegt. Anschließend werden der Suspension im Stickstoffgegenstrom unter starkem Rühren 4,4 mL (48,19 mmol, 5,93 g, 1 eq) Propylbromid zugegeben und der Kolbeninhalt wird 4 d unter leichtem Rückfluss erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird der Kolbeninhalt über Nacht stehen gelassen, wobei sich das Na_2CO_3 am Kolbenboden absetzt. Im Anschluss wird das Produkt vorsichtig filtriert, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert und das braune, viskose Öl über CaCl_2 im Hochvakuum getrocknet. 2,8 g (32,88 mmol, 1 eq) des getrockneten Rohproduktes und 5,23 g (49,31 mmol, 1,5 eq) Na_2CO_3 werden dann in einem Zweihalskolben in 180 mL (1,97 mol, 243 g, 40 eq) Propylbromid suspendiert und der Kolbeninhalt 7 d refluxiert, wobei nach 4 d das Produkt sukzessive aus der Lösung ausfällt. Der ausgefallene Feststoff und das Na_2CO_3 werden abfiltriert und in wenig Chloroform aufgenommen. Die Suspension wird erneut filtriert, das Filtrat im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der hellbraune Feststoff über CaCl_2 im Hochvakuum getrocknet. Das getrocknete Produkt wird im Anschluss in ca. 100 mL hochreinem Wasser gelöst und in einer Ultrafiltrationszelle (NMWL 5000) mit 33,5 L Wasser bei 1 bar gereinigt, bis die des Filtrats Leitfähigkeit 3,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ beträgt. Ein geringer Anteil der wässrigen Lösung wird im Anschluss gefriergetrocknet.

Ausbeute: 5,4 g (25,98 mmol, 79 %) hellbrauner, kristalliner Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O): $\delta = 0,93$ (t, 3H, H^5); 1,03 (t, 6H, $\text{H}^{5'}$); 1,53 (m, 2H, H^4); 1,79 (m, 4H, $\text{H}^{4'}$); 2,61 (m, 2H, H^3); 3,21-3,54 (m, 4H, $\text{H}^{3'}$); 2,73-4,42 (m, 8H, H^1 , H^2 ; $\text{H}^{1'}$, $\text{H}^{2'}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O): $\delta = 12,79$ -13,41 ($\text{C}^{5'}$); 13,78 (C^5); 18,23-19,14 ($\text{C}^{4'}$); 22,29 (C^4); 48,85-50,31 (C^1 , C^2); 57,93 (C^3); 55,84-60,56 ($\text{C}^{1'}$, $\text{C}^{2'}$); 63,35-64,37 ($\text{C}^{3'}$)

Quaternisierung des niedermolekularen Polyethylenimins mit 1-Brom-2-(methoxyethoxy)-ethan **96**



Man legt in einem Zweihalskolben 222 mg (5,15 mmol, 1 eq) **84** und 1,91 g (18,03 mmol, 3,5 eq) Na_2CO_3 in 35 mL Chloroform vor und tropft im Stickstoffgegenstrom 2,8 mL (20,6 mmol, 3,77 g, 4 eq) 1-Brom-2-(methoxyethoxy)-ethan zu. Die Reaktionsmischung wird im Anschluss 27 d unter Rückfluss erhitzt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach der Trocknung im Hochvakuum wird der Rückstand in wenig Chloroform aufgenommen und über eine Glasfritte (Por. 3) filtriert. Nach erneuter Filtration (Fatltenfilter) und Abdestillation des Lösungsmittels wird das Produkt über CaCl_2 im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,36 g (4,17 mmol, 81 %) braunes, viskoses Öl

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,67$ -4,27 (m, 4H, H^1 , H^2 , $\text{H}^{1'}$, $\text{H}^{2'}$); 2,71 (t, 2H, H^3); 3,31 (s, 3H, H^7); 3,35 (s, 6H, $\text{H}^{7'}$); 3,43, 3,51 (2t, 4H, H^4 , H^6); 3,47 (t, 4H, $\text{H}^{6'}$); 3,60 (t, 4H, $\text{H}^{5'}$); 3,62 (t, 2H, H^5); 3,93-4,02 (2t, 8H, $\text{H}^{3'}$, $\text{H}^{4'}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 53,30$ -62,91 (C^1 , C^2 , $\text{C}^{1'}$, $\text{C}^{2'}$); 52,20 (C^3); 54,34 ($\text{C}^{3'}$); 58,86; 59,04 (C^7 , $\text{C}^{7'}$); 60,28, 61,31 ($\text{C}^{3'}$); 64,76 ($\text{C}^{4'}$); 68,91 ($\text{C}^{5'}$); 70,25, 71,20 (C^5 , $\text{C}^{5'}$); 71,55; 71,84 (C^6 , $\text{C}^{6'}$)

9.7 Massenspektrometrie

Die Aufnahmen der **MALDI-TOF**-Massenspektren (**Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionisation**) erfolgte am ANALYTICAL-KOMPACT MALDI 4 der Firma KRATOS am Deutschen Kunststoff-Institut in Darmstadt. Als Eichsubstanz wurden Polyethylenglykolstandards bekannter Molmasse eingesetzt und als Matrix diente 1,8,9-Trihydroxyanthracen. Die Messungen wurden sowohl unter Zusatz von Metallsalz (CuCl) als auch ohne Salzzusatz durchgeführt. Kleine Mengen der Probenmischung wurden auf einen Probenträger aufgebracht und nach dem Trocknen bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV mit einem Stickstofflaser (337 nm, 200 mV) belichtet. Die Angaben der Masse/Ladungsverhältnisse (m/z) beziehen sich auf atomare Masse-Einheiten.

9.8 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Aufnahme der **gelpermeationschromatographischen** Untersuchungen erfolgte mit der Hilfe der GPC-Anlage **A**. Dazu wurden 1-2 mg der Probe im jeweiligen Lösungsmittel gelöst und auf die Säulen aufgegeben.

System **A** (Untersuchung der Precursorpolymere **66a,b(a)** und **67a,b(a)** und mit kurzen Ethylenoxidsubstituenten an der Aminofunktionalität)

Mobile Phase: THF

Temperatur: 30 °C

Pumpe: Waters 510

Säulensatz: PL Gel Mixed-B, C und D (Partikelgröße: 5 µm, Länge 30 cm, Durchmesser 0,75 cm) der Firma PSS

Kalibration: Polystyrol-Standards der Firma PSS

Injektion: Autosampler TSP AS 100 (Injektionsvolumen 100 µL)

Flussrate: 1mL/min.

Messzeit: 30 min.

Detektor: RI-Detektor Waters RI 410

Datenerfassung: WINGPC V. 6.01 der Firma PSS

9.9 *Potentiometrische Titrationen*

Die potentiometrischen Untersuchungen wurden mit dem Labor-pH-Meter CG 843 der Firma SCHOTT und dem Dosimat Microlab P vorgenommen. Für den Dosimaten wurden die Glasspritzen 1705 TLL (50 μL) und 1750 TLLX (500 μL) der Firma HAMILTON verwendet. Die pH-Messungen wurden mit der pH-Glaselektrode Blue Line 14 pH der Firma SCHOTT durchgeführt, wobei diese vor jeder Messung mit den Standardpuffern pH $4,00 \pm 0,02$ (20 °C), pH $7,00 \pm 0,02$ (20 °C) und pH $10,00 \pm 0,02$ (20 °C) der Firma ROTH kalibriert wurde. Die ionenselektiven Messungen wurden mit der als Einstabmesskette ausgelegten Bromid-Elektrode 9635 BN ionplus der Firma THERMO ORION durchgeführt. Sie ermöglicht die Messung von kleinen Volumina, da sie eine Ag/AgCl-Elektrode und die bromidselektive Festkörpermembran-Elektrode auf engen Raum vereint. Für die Titrationsen wurden die Maßlösungen 1 M Natronlauge und 1 M Salzsäure der Firma ROTH sowie eine wässrige 1 M Bromwasserstofflösung der Firma Riedel-de Haën verwendet. Die Messungen erfolgten an Luft ohne Schutzgasatmosphäre. Auf eine Thermostatisierung der Proben wurde verzichtet. Die Messtemperaturen lagen zwischen 15 °C und 25 °C.

Die Säure bzw. Lauge wurde bei allen durchgeführten Titrationsen schrittweise alle zwei Minuten mit dem Dosimeter zudosiert. Dies geschah in 0,5 μL Schritten im Falle der 50 μL Spritze und in 5 μL Schritten im Falle der 500 μL Spritze. Während der gesamten Messzeit, die zwischen 1,5 h und 2 h betrug, wurde von dem pH-Meter im Zeitabstand von 5 s der aktuelle Messwert an einen Computer übermittelt. Die Datenerfassung erfolgte mit dem Programm MultiLab pilot 3.0 der Firma SCHOTT. Spätestens nach einer Minute konnte die Einstellung des Gleichgewichtszustandes nach jeder Dosiereinheit beobachtet werden. Aus dem konstanten Bereich wurde dann zur Auswertung der Messergebnisse jeweils ein Messwert betrachtet. Bei den Messungen mit der bromidselektiven Elektrode wurden zur Erhöhung der Genauigkeit 10 Messwerte gemittelt.

9.10 *Dampfdruckosmometrie*

Die dampfdruckosmotrischen Messungen erfolgten mit dem elektronischen Dampfdruckosmometer OSMOMAT 070 der Firma GONOTEC. Die Molmassenbestimmung wurde in reinem Wasser bei 45 °C vorgenommen. Die „Sampling-time“ betrug 7 Minuten und als Eichsubstanz wurde Harnstoff verwendet. Die Messungen zur Bestimmung der Gesamtosmolalität der Polyelektrolyte wurden in bidestilliertem Wasser bei 37 °C durchgeführt. Die „Sampling-time“ betrug 6 Minuten. Für die Eichung wurde eine hochreine, osmolale Kochsalzlösung bekannter Osmolalität (300 mOsm/kg) verwendet. Für die

Titrationen der PPP-Polymere wurden die Maßlösungen 1 M Salzsäure der Firma ROTH sowie eine wässrige 1 M Bromwasserstoffsäure der Firma Riedel-de Haën verwendet.

Um eine gleichmäßige Tropfenbildung zu gewährleisten und um Verunreinigungen durch vorheriger Probenlösungen zu beseitigen, wurde die Thermostatoren mit jeder Probenlösung intensiv gespült. Nach der Tropfenbildung konnte nach spätestens vier Minuten ein konstanter Messwert festgestellt werden. Vor jeder Messung wurde die Messzelle acht Stunden bei 130°C ausgeheizt, um zurückgebliebene Lösungsreste zu beseitigen. Anschließend wurde die Zelle über Nacht auf die gewünschte Zelltemperatur gebracht, bei der die Messung stattfinden sollte.

9.11 Membranosmometrie

Die membranosmometrische Messung wurde mit dem Membranosmometer OSMOMAT 090 der Firma GONOTEC bei 40 °C in reinem Wasser vorgenommen unter Verwendung einer symmetrischen Membran aus Zellulosetriacetat der Firma SARTORIUS mit einem Cut-Off von 5000 Dalton. Die verwendete semipermeable Membran wurde hierbei mit Hilfe eines Stanzeisens in die entsprechende Größe gebracht. Da alle Membranen mit Glyzerin und anderen Zusatzstoffen vor Austrocknung und mikrobiologischem Befall geschützt werden, ist es unerlässlich, die Membranen ungefähr 1 Stunde zu wässern. Dabei sollte das Wasser dreimal gewechselt werden, um die Fremdstoffe herauszulösen. Bei der Messung ist darauf zu achten, dass die Messzelle mit Wasser luftblasenfrei gefüllt ist. Das als Lösungsmittel verwendete Wasser und die Probenlösungen wurden in einem Thermostaten auf 55 °C erwärmt. Damit wird sichergestellt, dass die Konzentration an gelösten Gasen niedriger ist als die Konzentration in der Messzelle, da die Messungen nur bei 40 °C durchgeführt wurden.

10 Literaturverzeichnis

- ¹ M. Mandel, *Encycl. Polym. Sci. Eng.* **1988**, *11*, 739.
- ² H. Dautzenberg, W. Jaeger, J. Kötz, B. Philipp, Ch. Seidel, D. Stscherbina, „Polyelectrolytes: Formation, Characterization and Application“ **1994**, Carl Hanser Verlag, München.
- ³ F. Oosawa, „Polyelectrolytes“ **1971**, Marcel Dekker Verlag, New York; K. S. Schmitz: „Macroions in solution and colloid suspension“ **1993**, VCH Publishers, New York.
- ⁴ H. E. Auer, Z. Alexandrowicz, *Biopolymers* **1969**, *8*, 1; M. Mandel, J. Schouten, *Macromolecules* **1980**, *13*, 1247; T. Nicolai, M. Mandel, *Macromolecules* **1989**, *22*, 438.
- ⁵ L. Wang, V. A. Bloomfield, *Macromolecules* **1991**, *24*, 5791; K. Kassapidou, W. Jesse, M. E. Kuil, A. Lapp, S. Egelhaaf, J. R. C. van der Maarel, *Macromolecules* **1997**, *30*, 2671.
- ⁶ D. A. Mortimer, *Polym. Int.* **1991**, *25*, 29; H. Spoor, *Angew. Makromol. Chem.* **1984**, *123*, 1.
- ⁷ S. Förster, M. Schmidt, *Adv. Polym. Sci.* **1995**, *120*, 51.
- ⁸ F. M. Gray, „Solid Polymer Electrolytes“ **1991**, VCH Publishers, New York. J. R. MacCallum, C. A. Vincern, „Polymer Electrolyte Reviews“ **1991**, Elsevier, London.
- ⁹ C. Holm, T. Kremer, T. A. Vilgis, *J. Chem. Phys.* **1998**, *54*, *11*, 1013.
- ¹⁰ J. Cohen, Z. Priel, Y. Rabin, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 7111.
- ¹¹ H. J. Limbach, C. Holm, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8041; *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 9674; U. Micka, C. Holm, K. Kremer, *Langmuir* **1999**, *15*, 4033.
- ¹² V. Lyulin, B. Dünweg, O. V. Borisov, A. A. Darinskii, *Macromolecules* **1999**, *32*, 3264; P. Chodanowski, S. Stoll, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 6069; F. J. Solis, M. O. de la Cruz, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5502; A. V. Dobrynin, M. Rubinstein, *Macromolecules* **1996**, *29*, 2974.
- ¹³ W. Esafi, F. Lafuma, C. E. Williams, *J. Phys. II France* **1995**, *5*, 1269; D. Hinderberger, G. Jeschke, H. W. Spiess, *Macromolecules* **2002**, *35*, 9698; C. -Y. Shew, A. Yethiraj, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 2830.
- ¹⁴ A. Katchalsky, H. Eisenberg, *J. Polym. Sci.* **1951**, *6*, 145.
- ¹⁵ Y. Yamanaka, H. Matsuoka, M. Hasegawa, N. Ise, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 587.
- ¹⁶ L. Ghimici, S. Dragan, *Colloid Polym. Sci.* **2002**, *280*, 130.
- ¹⁷ F. Bordini, R. H. Colby, C. Cametti, L. De Lorenzo, T. Gili, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6887.
- ¹⁸ G. Weill, *J. Phys. (France)* **1989**, *49*, 1049.
- ¹⁹ K. Nishida, K. Kaji, T. Kanaya, T. Shibano, *Macromolecules* **2002**, *35*, 4084.
- ²⁰ M. Redy, J. A. Marinsky, *J. Chem. Phys.* **1970**, *74*, 3884.
- ²¹ J. Blaul, Dissertation, Karlsruhe **2001**.
- ²² K. Arh, C. Pohar, V. Vlasy, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 9967.
- ²³ W. Kern, *Z. Phys. Chem. A* **1938**, *181*, 268.
- ²⁴ W. Kern, *Z. Phys. Chem. A* **1938**, *184*, 302.
- ²⁵ T. Okubo, N. Ise, *Macromolecules* **1969**, *2*, 407; J. M. Schurr, B. S. Fujimoto, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4451.

- ²⁶ T. Sato, T. Norisuye, H. Fujita, *Macromolecules* **1984**, *17*, 2696; M. Millas, M. Rinaudo, R. Duplessix, R. Borsali, P. Lindner, *Macromolecules* **1995**, *28*, 3119.
- ²⁷ L. Gamini, M. Mandel, *Biopolymers* **1994**, *34*, 738; G. Berth, H. Dautzenberg, B. E. Christensen, S. E. Harding, G. Rother, O. Smidsrod, *Macromolecules* **1996**, *29*, 3491.
- ²⁸ S. F. Schulz, E. E. Maier, R. Weber, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 7; C. Martin, H. Kramer, C. Johner, B. Weyerich, J. Biegel, R. Deike, M. Hagenbüchle, R. Weber, *Macromolecules* **1995**, *28*, 3175.
- ²⁹ M. A. Lauffer, A. T. Ansevin, T. E. Cartwright, C. C. Brinton Jr., *Nature* **1958**, *181*, 1338; E. E. Maier, S. F. Schulz, R. Weber, *Macromolecules* **1988**, *21*, 1544; S. F. Schulz, E. E. Maier, R. J. Weber, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 7; E. E. Maier, R. Krause, M. Deggelmann, M. Hagenbüchle, R. Weber, *Macromolecules* **1992**, *25*, 1125.
- ³⁰ H. E. Auer, Z. Alexandrowicz, *Biopolymers* **1969**, *8*, 1.
- ³¹ E. Nordmeier, *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 1321.
- ³² V. A. Bloomfield, *Biopolymers* **1991**, *31*, 1471.
- ³³ C. C. Lee, S. -G. Chu, G. C. Berry, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1983**, *21*, 1573; P. Metzger Cotts, G. C. Berry, *J. Polym. Phys.* **1983**, *21*, 1255.
- ³⁴ M. Ballauf, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 261.
- ³⁵ J. R. Reynolds, Y. Lee, S. Kim, R. L. Bartling, M. B. Gieselman, C. S. Savage, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div.* **1993**, *34*, 1065.
- ³⁶ T. D. Dang, S. J. Bai, P. P. Heberer, F. E. Arnold, R. J. Spry, *J. Polym. Sci. B, Polym. Phys.* **1993**, *31*, 1941.
- ³⁷ Y. K. Dai, E. Y. Chi, Z. S. Xu, E. M. Pearce, Y. Okamoto, T. K. Kwei, *J. Polym. Sci. A, Polym. Chem.* **1994**, *32*, 397; C. Foo, T. K. Kwei, Y. Okamoto, J. McBreen, H. S. Lee, *J. Polym. Sci. A, Polym. Chem.* **1994**, *32*, 3009; E. Y. Chu, Z. S. Xu, C. M. Lee, C. K. F. Sek, Y. Okamoto, E. M. Pearce, T. K. Kwei, *J. Polym. Sci. B, Polym. Phys.* **1995**, *33*, 71.
- ³⁸ N. Sakar, L. D. Kershner, *J. App. Polym. Sci.* **1996**, *62*, 393.
- ³⁹ C. Food, T. K. Kwai, Y. Okamoto, J. McBree, H. S. Lee, *J. Polm. Sci., Polym. Chem.* **1994**, *32*, 3009.
- ⁴⁰ M. Rehahn, A. -D. Schlüter, W. J. Feast, G. Wegner, *Polymer* **1989**, *30*, 1054.
- ⁴¹ M. Rehahn, A. -D. Schlüter, W. J. Feast, G. Wegner, *Polymer* **1989**, *30*, 1060.
- ⁴² M. Rehahn, A. -D. Schlüter, G. Wegner, *Makromol. Chemie* **1990**, *191*, 1991.
- ⁴³ M. Rehahn, Dissertation, Mainz **1990**.
- ⁴⁴ A. -D. Schlüter, G. Wegner, *Acta Polymerica* **1993**, *44*, 59.
- ⁴⁵ M. Ballauf, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1986**, *7*, 407.
- ⁴⁶ G. V. Laivins, D. G. Gray, *Macromolecules* **1985**, *18*, 1783.
- ⁴⁷ M. Rehahn, A. -D. Schlüter, G. Wegner, *Macromol. Chem. Rapid Commun.* **1990**, *11*, 535.
- ⁴⁸ U. Rau, M. Rehahn, *Macromol. Chem.* **1993**, *195*, 2225.
- ⁴⁹ U. Rau, M. Rehahn, *Acta Polymer* **1994**, *45*, 3.
- ⁵⁰ T. I. Wallow, B. M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7411.
- ⁵¹ R. Rulkens, M. Schulze, G. Wegner, *Macromol. Rapid Commun.* **1994**, *15*, 669.
- ⁵² T. I. Wallow, B. M. Novak, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.* **1992**, *33*, 908.
- ⁵³ U. Rau, M. Rehahn, *Polymer* **1993**, *34*, 2889.

- 54 U. Rau, Dissertation, Karlsruhe **1993**.
- 55 R. Rulkens, Dissertation, Mainz **1996**.
- 56 G. Brodowski, A. Horvat, M. Ballauf, M. Rehahn, *Macromolecules* **1996**, 29, 6962.
- 57 G. Brodowski, Dissertation, Karlsruhe **1999**.
- 58 M. Wittemann, M. Rehahn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1998**, 623.
- 59 M. Wittemann, Dissertation, Karlsruhe **2000**.
- 60 R. Rulkens, M. Schulze, G. Wegner, *Macromol. Rapid Commun.* **1994**, 15, 669; S. Vanhee, R. Rulkens, U. Lehmann, C. Rosenauer, M. Schulze, W. Köhler, G. Wegner, *Macromolecules* **1996**, 29, 5136; R. Rulkens, G. Wegner; T. Thurn-Albrecht, *Langmuir*, **1999**, 15, 4022.
- 61 P. Baum, W. H. Meyer, G. Wegner, *Polymer* **2000**, 41, 965; M. Bockstaller, W. Köhler, G. Wegner, D. Vlassopoulos, G. Fytas, *Macromolecules* **2000**, 33, 3951; M. Bockstaller, W. Köhler, G. Wegner, D. Vlassopoulos, G. Fytas, *Macromolecules* **2001**, 34, 6359.
- 62 K. Lachenmayer, W. Oppermann, *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 392.
- 63 B. Guilleaume, Dissertation, Karlsruhe **2001**.
- 64 M. Deserno, C. Holm, J. Blaul, M. Ballauf, M. Rehahn, *Eur. Phys. J. E* **2001**, 5, 97.
- 65 M. R. Pinto, K. S. Schanze, *Synthesis* **2002**, 9, 1293.
- 66 D. Chield, J. R. Reynolds, *Macromolecules* **1994**, 27, 1975; S. Kim, J. Jackiw, E. Robinson, K. S. Schanze, J. R. Reynolds, *Macromolecules* **1998**, 31, 964.
- 67 D. T. McQuade, A. H. Hegedus, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12389.
- 68 P. B. Balanda, M. B. Ramey, J. R. Reynolds, *Macromolecules* **1999**, 32, 3970; B. S. Harrison, M. B. Ramey, J. R. Reynolds, K. S. Schanze, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8561.
- 69 B. Liu, W.-L. Yu, Y.-H. Lai, W. Huang, *Macromolecules* **2002**, 35, 4975.
- 70 J. Kim, T. M. Swager, *Nature* **2001**, 411, 1030.
- 71 U. Lauter, W. H. Meyer, G. Wegner, *Macromolecules* **1997**, 30, 2092.
- 72 N. Matsumi, K. Sugai, H. Ohno, *Macromolecules* **2003**, 36, 2321; H. R. Allcock, J. D. Bender, R. V. Morford, E. B. Berda, *Macromolecules* **2003**, 36, 3563.
- 73 F. P. Wenzl, G. Mauthner, M. Collon, E. J. W. List, C. Suess, A. Haase, G. Jakopic, D. Somitsch, P. Knoll, M. Bouguettaya, J. R. Reynolds, G. Leising, *Thin Solid Films* **2003**, 433, 287.
- 74 S. Han, M. Hagiwari, T. Ishizone, *Macromolecules* **2003**, 36, 8312; T. Ishizone, S. Han, S. Okuyama, S. Nakahama, *Macromolecules* **2003**, 36, 42.
- 75 H. J. Reich, W. S. Goldenberg, A. W. Sanders, K. L. Jantzi, C. C. Tzschucke, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 3509; H. J. Reich, W. S. Goldenberg, B. Ö. Gudmundsson, A. W. Sanders, K. J. Kulicke, K. Simon, I. A. Guzei, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8067.
- 76 G. C. Coutts, H. R. Goldschmid, O. C. Musgrave, *J. Chem. Soc.* **1970**, 488.
- 77 S. Traser, Diplomarbeit, Darmstadt **2000**.
- 78 S. Traser, P. Wittmeyer, M. Rehahn, *e-polymers*, **2002**, no. 032.
- 79 Marzin, *J. pr. Chem.* **1933**, 138, 103.
- 80 R. Ruggli, F. Brandt, *Hel. Chim. Acta* **1944**, 27, 274.
- 81 „Organikum“ Edition Deutscher Verlag der Wissenschaften, Leipzig Berlin Heidelberg **1995**.
- 82 W. Offermann, F. Vögtle, *Synthesis* **1977**, 4, 272.
- 83 R. Dionneau, *C. R. Acad. Sci.* **1907**, 145, 127.

- 84 M. Rehahn, A. -D. Schlüter, W. J. Feast, *Synthesis* **1988**, 5, 386.
- 85 W. J. Close, B. D. Tiffany, M. A. Spielman, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 1265.
- 86 J. March, „Advanced Organic Synthesis“, Wiley&Sons, New York **1992**.
- 87 H. Gilmann, „Organic Synthesis“, Volume I, Wiley&Sons, London **1956**.
- 88 Janczyk, Z. Ochal, M. Makosza, *Synthesis* **1978**, 12, 882.
- 89 W. Traube, A. Engelhardt, *Chem. Ber.* **1911**, 44, 3149; W. Traube, F. Kegel, H. E. Paul, *Angew. Chem.* **1926**, 39, 1465.
- 90 C. Bren, Du Pont Viscoloid Company, Wilmington, U. S. Patent 2031206.
- 91 E. Müller, „Houben-Weyl“, Stickstoffverbindungen II, 11/1, S. 98.
- 92 O. Hinsberg, A. **1891**, 265, 178; W. Marckwald, A. v. Droste-Huelshof, *Chem. Ber.* **1898**, 31, 3261.
- 93 K. M. Huh, T. Ooya, W. K. Lee, S. Sasaki, I. C. Kwon, S. Y. Jeong, N. Yui, *Macromolecules* **2001**, 34, 8657.
- 94 W. Gerhardt, S. Kucharski, *J. prakt. Chem.* **1977**, Band 319, Heft 5, 705.
- 95 M. W. Harmann, N. und J. J. D’Amico, W. Va, Monsanto Chemical Company, St. Louis, U. S. Patent 2876243.
- 96 U. Heimann, M. Herzhoff, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1979**, 112, 1392.
- 97 P. Wittmeyer, Dissertation, Darmstadt **2004**.
- 98 Tietze, Eicher, „Reaktionen und Synthesen im organisch chemischen Praktikum“, **1981**, S. 239.
- 99 P. L. Anelli, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Delgado, M. T. Gandolfi, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, D. Philip, M. Pietraszkiewicz, L. Prodi, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vincent, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 193.
- 100 G. W. Kabalka, M. Varma, R. S. Varma, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 2386.
- 101 N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth. Comm.* **1981**, 11, 513.
- 102 A. Suzuki, *Pure Appl. Chem.* **1991**, 63, 419.
- 103 N. Miyaura, A. Suzuki, „Chem. Rev. Vol. 95“, No.7, **1995**, 2457.
- 104 R. B. Miller, S. Dugar, *Organometallics* **1984**, 3, 1261.
- 105 R. F. Heck, „Palladium Reagents in Organik Synthesis“, Academic Press, Orlando **1985**; P. M. Jolly, in „Comprehensive Organometallic Chemistry“, G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.), Pergamon Press, Oxford **1982**, Vol. 8.
- 106 M. Kumuda, *Pure Appl. Chem.* **1980**, 52, 669; J. K. Stille, *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 57.
- 107 O. Alaprantis, J. W. Canary, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6985; C. Amatore, A. Jutand, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 314; C. -J. Li, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5004.
- 108 C. Elschenbroich, „Organometallchemie“, 4. Aufl., Teubner Verlag, Wiesbaden, **2003**.
- 109 M. Morena-Manas, M. Perez, R. Pleixats, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 2346.
- 110 S. Gronswitz, D. Peters, *Heterocycles* **1990**, 30, 645.
- 111 D. F. O’Keefe, M. C. Dannock, S. M. Marcuccio, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 6679.
- 112 J. E. Mahan, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 4499; K. -C. Kong, C. -H. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 6313; W. A. Hermann, C. Broßmer, K. Öfle, C. -P. Reisinger, T. Priermeier, M. Beller, H. Fischer, *Angew. Chemie* **1995**, 107(17), 1089; T. I. Wallow, F. E. Goodson, B. M. Novak, *Organometallics* **1996**, 15, 3708; F. E. Goodson, T. I. Wallow, B. M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12441.
- 113 F. E. Goodson, T. I. Wallow, B. M. Novak, *Macromolecules* **1998**, 31, 2047.
- 114 F. Babudri, M. Gianluca, F. Naso, *J. Mat. Chem.* **2004**, 14, 11.

- ¹¹⁵ J. Frahn, B. Karakaya, A. Schäfer, A. -D. Schlüter, *Tetrahedron* **1997**, 53, 15459.
- ¹¹⁶ S. Schlüter, J. Frahn, B. Karakaya, A. -D. Schlüter, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 139.
- ¹¹⁷ Z. Bo, A. -D. Schlüter, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, No. 17.
- ¹¹⁸ D. R. Coulson, *Inorg. Synth.* **1972**, 13, 121.
- ¹¹⁹ C. A. Tolman, W. C. Seidel, D. -H. Gerlach, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 2669.
- ¹²⁰ C. Kowitz, G. Wegner, *Tetrahedron* **1997**, Vol. 53, No. 45, 15553.
- ¹²¹ P. B. Balanda, M. B. Ramey, J. R. Reynolds, *Macromolecules* **2002**, 35, 3970.
- ¹²² Z. Bo, C. Zhang, N. Severin, J. P. Rabe, A. -D. Schlüter, *Macromolecules* **2000**, 33, 2688; M. Remmers, M. Schulze, G. Wegner, *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, 17, 239.
- ¹²³ T. Vahlenkamp, G. Wegner, *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, 195, 1933.
- ¹²⁴ B. L. Farmer, B. R. Chapman, D. S. Dudis, W. W. Adams, *Polymer* **1983**, 34, 1588.
- ¹²⁵ M. Remmers, B. Müller, K. Martin, H. -J. Räder, W. Köhler, *Macromolecules* **1999**, 32, 1073.
- ¹²⁶ M. Alami, C. Amatore, S. Bensalem, A. Choukchou-Brahim, A. Jutand, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2675.
- ¹²⁷ S. -C. Ng, H.-F. Lu, H. S. O. Chan, A. Fujii, T. Laga, K. Yoshino, *Macromolecules* **2001**, 34, 6895; C. Wang, M. Kilitziraki, J. A. H. MacBride, M. R. Bryce, L. E. Horsburgh, A. K. Sheridan, A. P. Monkman, I. D. W. Samuel, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 217.
- ¹²⁸ M. F. Semmelhack, P. M. Helquist, L. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 5908.
- ¹²⁹ T. Yamamoto, A. Yamamoto, S. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 3350.
- ¹³⁰ F. Ullmann, J. Bielecki, *Ber.* **1901**, 34, 2174.
- ¹³¹ T. Yamamoto, N. Hayashida, *React. Funct. Polym.* **1998**, 37, 1; T. Yamamoto, A. Morita, Y. Miyazaki, T. Maruyama, H. Wakayama, Z. Zhou, Y. Nakamura, T. Kanbara, *Macromolecules* **1992**, 25, 1214.
- ¹³² T. Yamamoto, T. Ito, K. Kubota, *Chem. Lett.* **1988**, 153; T. Yamamoto, T. Kimura, K. Shiraishi, *Macromolecules* **1999**, 32, 8886.
- ¹³³ T. Yamamoto, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **1995**, 53, 999; T. Yamamoto, *Progr. Polym. Sci.* **1992**, 17, 1153.
- ¹³⁴ M. Zembayashi, K. Tamao, J. Yoshida, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 4089.
- ¹³⁵ D. Marsitzky, R. Vestberg, P. Blainey, B. T. Tang, C. J. Hawker, K. R. Carter, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6965; D. Marsitzky, J. Murray, J. C. Scott, K. R. Carter, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 4285; M. Kreyenschmidt, G. Klaerner, T. Fuhrer, J. Ashenhurst, S. Karg, W. D. Chen, V. Y. Lee, J. C. Scott, R. D. Miller, *Macromolecules* **1998**, 31, 1099; J. Jo, C. Chi, S. Höger, G. Wegner, D. Y. Yoon, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 2681.
- ¹³⁶ R. Demadrille, B. Divisia-Blohorn, M. Zagorska, S. Quillard, P. Rannou, J. P. Travers, A. Pron, *New J. Chem.* **2003**, 27, 1479.
- ¹³⁷ G. Horowitz, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 365.
- ¹³⁸ R. H. Friend, *Phys. Scr.* **1996**, T66, 9; J. J. M. Halls, A. C. Arias, J. D. Mc Kenzie, W. S. Wu, M. Inbaekaran, E. P. Woo, R. H. Friend, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 498.
- ¹³⁹ R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Bredas, M. Logdlund, W. Salaneck, *Nature* **1999**, 397, 121.
- ¹⁴⁰ K. R. Carter, *Macromolecules* **2002**, 35, 6757.

- ¹⁴¹ M. F. Semmelhack, P. M. Helquist, L. D. Jones, L. Keller, L. Mendelson, L. S. Ryono, J. G. Smith, R. D. Stauffer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6460.
- ¹⁴² T. Yamamoto, S. Wakabayashi, K. Osakada, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *428*, 223.
- ¹⁴³ J. Hassan, M. Sevignon, C. Gozzi, E. Schulz, M. Lemaire, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1359.
- ¹⁴⁴ I. Colon, D. R. Kelsey, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2627.
- ¹⁴⁵ T. Tsou, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7547.
- ¹⁴⁶ C. Amatore, A. Jutand, *Organometallics* **1988**, *7*, 2203.
- ¹⁴⁷ A. -D. Schlüter, *J. Polym. Sci. A, Polym. Chem. Soc.* **2001**, *39*, 1533.
- ¹⁴⁸ M. Hahn, E. Görnitz, H. Dautzenberg, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5616.
- ¹⁴⁹ E. E. Dormidontova, *Macromolecules* **2002**, *35*, 987.
- ¹⁵⁰ X. Yin, H. D. H. Stöver, *Macromolecules* **2002**, *35*, 10178.
- ¹⁵¹ K. Yamamoto, T. Serizawa, Y. Muraoka, M. Akashi, *Macromolecules* **2001**, *34*, 8014.
M. E. Harmon, D. Kuckling, C. W. Frank, *Macromolecules* **2003**, *36*, 162.
- ¹⁵² K. Suwa, Y. Wada, Y. Kikunaga, K. Morishita, A. Kishida, M. Akashi, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1997**, *35*, 1763.
- ¹⁵³ G. Bo, B. Wesslen, K. B. Wesslen, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1992**, *30*, 1799.
- ¹⁵⁴ G. Hornke, H. Krauch, W. Kunz, *Chem. Zig.* **1965**, *89*, 440.
- ¹⁵⁵ B. Liu, W. L. Yu, Y. Lai, W. Huang, *Chem. Commun.* **2000**, 551.
- ¹⁵⁶ E. J. Goethals, „Polymeric Amines and Ammonium Salts“, Pergamon Press, New York **1980**.
- ¹⁵⁷ M. Köth, Dissertation, Darmstadt **2001**.
- ¹⁵⁸ D. Horn, J. Melzer, *Papier (Darmstadt)* **1975**, *29*, 534; J. Weigl, J. Hlavatsch, W. Scheid, *Wochenbl. Papierfabr.* **1989**, *13*, 587.
- ¹⁵⁹ K. Matsumoto, A. Suganuma, D. Kunui, *Powder Technol.* **1989**, *25*, 1; V. Valtschev, N. Ivanova, S. Benzscheva, S. Rosalinov, *Zellst. Pap. (Leipzig)* **1985**, *34*, 88.
- ¹⁶⁰ E. Litzinger, British-American Tobacco Co.; GB 2018566, Nov. 24 1979, *Chem. Abstr.* 103: 89266; R. Cohen, G. Luzio, Hercules Inc., EP 374861, Dec. 20 1988, *Chem. Abstr.* 114:21164.
- ¹⁶¹ G. Andreopolus, *Polym. Adv. Technol.* **1991**, *2*, 87.
- ¹⁶² T. Saeguso, H. Ikeda, H. Fujii, *Polym. J.* **1973**, *3*, 35; T. G. Bassiri, A. Levy, M. Litt, *Polym. Letters* **1967**, *5*, 871; T. Kagiya, M. Matsuda, *J. Macromol. Sci. Chem.* **1971**, *A5*, 1265; F. K. Weyts, E. J. Goethals, *Polym. Bull.* **1988**, *19*, 13.
- ¹⁶³ H. -G. Elias, „Makromoleküle“, Band 2, Hüthig & Wepf Verlag, Basel **1992**.
- ¹⁶⁴ E. J. Goethals, K. J. Ivin, T. Saeguso, „Ring Opening Polymerization“, Barking **1984**, 715.
- ¹⁶⁵ C. R. Dick, G. E. Ham, *J. Macromol. Sci.-Chem.* **1970**, *A4(6)*, 1301.
- ¹⁶⁶ G. D. Jones, A. N. Langsjoen, M. M. C. Neumann, J. L. Zomlefer, *J. Org. Chem.* **1944**, *9*, 125; W. G. Barb, *J. Chem. Soc.* **1955**, 2564, 2577.
- ¹⁶⁷ H. G. Konnecke, M. J. Heise, *J. Prakt. Chem.* **1959**, 232.
- ¹⁶⁸ Y. Kimura, M. Nango, N. Kurokie, Y. Ihara, L. M. Klotz, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* **1984**, *71*, 167.
- ¹⁶⁹ A. Shaw, C. Salaun, J. -F. Dauphin, B. Ancian, *J. Mag. Reson. A* **1996**, *120*, 110; B. Ancian, I. Bourgeois, J. -F. Dauphin, A. A. Shaw, *J. Mag. Reson. A*, **1997**, *125*, 348.

- ¹⁷⁰ S. Braun, H. –O. Kalinowski, S. Berger, “150 and More Basic NMR Experiments”, Vol. 2nd expanded edition”, Wiley-VCH, Weinheim **1998**.
- ¹⁷¹ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, „Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie“, Vol. 8, Georg Thieme Verlag: Stuttgart, New York **1987**.
- ¹⁷² G. M. Lukovkin, V. S. Pshezhetsky, G. A. Murtazaeva, *Europ. Polym. J.* **1973**, 9, 559.
- ¹⁷³ T. St. Pierre, M. Geckle, *J. Macromol. Sci.-Chem.* **1985**, A22(5-7), 877.
- ¹⁷⁴ G. Nöding, W. Heitz, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 1637.
- ¹⁷⁵ E. A. Myatt, I. Scarpa, *J. Macrom. Sc./A* **1992**, 29(2), 153; E. A. Myatt, I. Scarpa, *Bioorganic Chemistry* **1990**, 18, 413.
- ¹⁷⁶ C. Bloys van Treslong, A. Stavermann, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1974**, 93, 171.
- ¹⁷⁷ T. W. Johnson, I. M. Klotz, *Macromolecules* **1974**, 7, 149.
- ¹⁷⁸ Y. Okahata, T. Kunitake, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* **1978**, 16, 1865.
- ¹⁷⁹ C. Gerthsen, H. Vogel, „Physik. 20.“, aktualisierte Aufl., Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **1999**.
- ¹⁸⁰ G. Wedler, „Lehrbuch der Physikalischen Chemie“ **1997**, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim.
- ¹⁸¹ P. Debye, H. Hückel, *Phys. Z.* **1923**, 24, 185.
- ¹⁸² G. M. Barrow: „Physikalische Chemie“ **1984**, Vieweg & Sohn, Wiesbaden.
- ¹⁸³ A. Katchalsky, *Pure Appl. Chem.* **1971**, 26, 327.
- ¹⁸⁴ H. Wennerström, B. Jönsson, P. Linse, *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 4665.
- ¹⁸⁵ T. L. Hill: „An Introduction to Statistical Thermodynamics“, Reading Mass, Addison-Wesley, **1960**.
- ¹⁸⁶ T. Alfrey, P. W. Berg, H. Morawetz, *J. Polym. Sci.* **1951**, 7, 543; R. M. Fuoss, A. Katchalsky, S. Lifson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1951**, 37, 579.
- ¹⁸⁷ M. Deserno, Dissertation, Mainz **2000**.
- ¹⁸⁸ R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1955**, 23, 1057.
- ¹⁸⁹ D. Dolar: „Polyelectrolytes“, Dordrecht, **1974**.
- ¹⁹⁰ R. M. Fuoss, A. Katchalsky, S. Lifson, *S. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1951**, 53, 579.
- ¹⁹¹ T. Alfrey, P. W. Berg, H. J. Morawetz, *J. Polym. Sci.* **1951**, 7, 543.
- ¹⁹² J. R. C. van der Maarel, K. Kassapidou, *Macromolecules* **1998**, 31, 5734.
- ¹⁹³ P. Chu, J. A. Marinsky, *J. Phys. Chem.* **1967**, 71, 4352.
- ¹⁹⁴ J. Blaul, M. Wittemann, M. Ballauf, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 7077.
- ¹⁹⁵ R. M. Nyquist, B. Y. Ha, A. J. Liu, *Macromolecules* **1999**, 32, 3481.
- ¹⁹⁶ P. S. Kuhn, Y. Levin, M. C. Barbossa, *Macromolecules* **1998**, 31, 8347.
- ¹⁹⁷ A. Katchalsky, Z. Alexandrowicz, O. Kedem, „Chemical Physics of Ionic Solutions“, John Wiley & Sons, New York, **1966**.
- ¹⁹⁸ W. Kern, *Z. Phys. Chem.* **1938**, 181, 249.
- ¹⁹⁹ W. Kern, *Z. Phys. Chem.* **1939**, 184, 197.
- ²⁰⁰ F. Oosawa, „Polyelectrolytes“ **1971**, Marcel Dekker, Inc., New York; F. Oosawa, *J. Polym. Sci.* **1957**, 23, 421.
- ²⁰¹ G. S. Manning, *J. Chem. Phys.* **1969**, 51, 924; 934; 3249.
- ²⁰² G. S. Manning, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1996**, 100, 909.
- ²⁰³ M. Le Bret, M. Zimm, *Biopolymer* **1984**, 23, 287.
- ²⁰⁴ S. Lifson, A. Katchalsky, *J. Polym. Sci.* **1954**, 13, 43.
- ²⁰⁵ G. S. Manning, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1972**, 23, 117.
- ²⁰⁶ Z. Alexandrowicz, A. Katchalsky, *J. Polym. Sci. A* **1963**, 1, 3231.
- ²⁰⁷ F. Oosawa, *J. Polym. Sci.* **1975**, 23, 421.

- 208 A. Katchalsky, Z. Alexandrowicz, *J. Polym. Sci. A* **1963**, 1, 2093.
- 209 Z. Alexandrowicz, *J. Polym. Sci.* **1962**, 56, 97; Z. Alexandrowicz, *J. Polym. Sci.* **1962**, 56, 115.
- 210 P. W. Atkins, „Physikalische Chemie“ **1990**, 2. Aufl., Weinheim, Basel, S. 284.
- 211 Prof. J.- C. G. Bünzli, Dr. A.- S. Chauvin, Dr. D. Imbert, Skript: „Säuren und Basen“, Lausanne **2002**.
- 212 A. Katchalsky, K. Rosenheck, B. Altmann, *J. Polym. Sci.* **1957**, 23, 955.
- 213 E. J. Shepard, A. J. Kitchener, *J. Chem. Soc.* **1956**, 2448.
- 214 A. Katchalsky, J. Mazur, P. Spitnik, *J. Polym. Sci.* **1957**, 23, 513.
- 215 D. Horn in E. J. Goethals: „Polymeric Amines and Ammonium Salts“ **1980**, Pergamon Press, Oxford, 333.
- 216 S. Kobayashi, K. Hiroishi, M. Tokunoh, T. Saegusa, *Macromolecules* **1987**, 20, 1496.
- 217 P. Ferruti, R. Barbucci, *Adv. Polym. Sci.* **1984**, 58, 55.
- 218 T. G. Overbeek, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1948**, 57, 252; A. Katchalsky, J. Gillis, *Recueil trav. chim.* **1949**, 68, 879; A. Arnold, J. T. G. Overbeek, *Recueil trav. chim.* **1950**, 69, 192.
- 219 C. J. Bloys van Treslong, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1978**, 97, 13.
- 220 A. Katchalsky, P. Spitnik, *J. Polym. Sci.* **1947**, 2, 432.
- 221 S. Lifson, *J. Chem. Phys.* **1957**, 26, 727; S. Lifson, *J. Chem. Phys.* **1958**, 29, 89.
- 222 M. Mandel, *Eur. Polym. J.* **1970**, 6, 807.
- 223 R. A. Marcus, *J. Phys. Chem.* **1954**, 58, 621.
- 224 F. E. Harris, S. A. Rice, *J. Phys. Chem.* **1954**, 58, 725.
- 225 M. Borkovec, G. J. M. Koper, *Macromolecules* **1997**, 30, 2151.
- 226 J. Balif, C. Lerf, C. W. Schlöpfer, *Chimia* **1994**, 48, 336.
- 227 L. Kotin, M. Nagasawa, *J. Chem. Phys.* **1962**, 36, 873.
- 228 A. Katchalsky, N. Shavit, H. Eisenberg, *J. Polym. Sci. A* **1954**, 13, 69.
- 229 Prof. Dr. G. Reininger, Prof. Dr. V. Schubert, Skript: „Potentiometrische pH-Messung“, Paderborn **2000**.
- 230 B. Schulz, Skript: Praktikum Analytische Chemie „Potentiometrie“, Frankfurt **2001**.
- 231 G. Olofsson, A. Zacharov, *Acta Chem. Scand.* **1980**, A 34, 4, 235; T. J. Podlas, P. Ander, *Macromolecules* **1969**, 2, 432.
- 232 M. Nagasawa, M. Izumi, I. Kagawa, *J. Polym. Sci.* **1959**, 37, 375; T. Okubo, Y. Nishizaki, N. Ise, *J. Phys. Chem.* **1965**, 69, 3690.
- 233 C. J. B. van Treslong, P. Moonen, *Recueil J. Roy. Neth. Chem. Soc.*, **1978**, 97, 22.
- 234 N. Ise, *Adv. Polym. Sci.* **1971**, 7, 536.
- 235 N. Ise, T. Okubo, *J. Phys. Chem.* **1966**, 70, 3025.
- 236 Gebrauchsanweisung: Dampfdruckosmometer OSMOMAT 070-SA, Gonotec GmbH, Berlin.
- 237 M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, „Makromolekulare Chemie“ **1996**, 2. Überarb. und erw. Auflage, Birkhäuser, Berlin.
- 238 Takahashi, N. Kato, M. J. Nagasawa, *J. Chem. Phys.* **1970**, 74, 944.
- 239 W. Kern, E. Brenneisen, *J. prakt. Chem.* **1941**, 159, 219.
- 240 Z. Alexandrowicz, *J. Polym. Sci.* **1962**, 56, 115.
- 241 H. Auer, Z. Alexandrowicz, *Biopolymers* **1969**, 8, 1.
- 242 N. Kagawa, H. Yamada, I. Imai, *J. Chem. Soc. Japan Ind. Chem. Sect.* **1950**, 53, 120.
- 243 S. Lapanje, J. Haebig, H. T. Davis, S. A. Rice, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1590.
- 244 S. Kobayashi, K. Tokunoh, T. Saegusa, *Macromolecules* **1987**, 20, 1496.

- ²⁴⁵ A. von Zelewsky, L. Barbosa, C. W. Schlöpfer, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, 123, 229.
- ²⁴⁶ M. Nagasawa, T. Murase, K. Kondo, *J. Phys. Chem.* **1965**, 69, 4005.
- ²⁴⁷ Landolt Börnstein, „Zahlenwerte und Funktionen“, 6. Auflage, II, 7, 839.
- ²⁴⁸ M. Micheloni, *Comments Inorg. Chem.* **1988**, 8, 79.
- ²⁴⁹ J. C. Benegas, R. F. M. J. Cleven, M. A. G. T. van den Hoop, *Anal. Chim. Acta* **1998**, 369, 109.
- ²⁵⁰ T. Kitano, S. Kawagushi, K. Ito, A. Minakata, *Macromolecules* **1987**, 20, 1598; S. Kawaguchi, T. Kitano, K. Ito, A. Minakata, *Macromolecules* **1990**, 23, 731.
- ²⁵¹ N. Muto, T. Komatsu, T. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc.* **1973**, 46, 2711; J. N. Davenport, P. V. Wright, *Polymer* **1980**, 21, 287.
- ²⁵² T. Nishio, *Biophys. Chem.* **1991**, 40, 19.
- ²⁵³ J. W. Lyons, L. Kotin, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 1670; R. A. Mock, C. A. Marshall, *J. Polym. Sci.* **1954**, 13, 263.
- ²⁵⁴ M. Nagasawa, A. Takahashi, M. Izumi, I. Kagawa, *J. Polym. Sci.* **1959**, 37, 213; S. Iida, N. Imai, *J. Phys. Chem.* **1969**, 73, 75.
- ²⁵⁵ D. Dolar in E. Selegny, M. Mandel, U. P. Strauss, “Polyelectrolytes” **1974**, D. Reidel Publishing Co., Dordrecht, Niederlande, 97.
- ²⁵⁶ Katchalsky, R. E. Cooper, J. Upadhyay, A. Wasserman, *J. Chem. Soc.* **1961**, 5198.
- ²⁵⁷ C. Holm, Vortrag beim Polyelektolykolloquium in Bad Honeff **2005**.
- ²⁵⁸ N. L. Allinger, H. J. Geise, W. Pyckhout, L. A. Paquette, J. C. Gallucci, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1106; N. L. Allinger, Y. H. Yuh, J. -H. Lii, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8551; J. H. Lii, N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8566; J. H. Lii, N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8576; N. L. Allinger, F. Li, L. Yan, *J. Comput. Chem.* **1990**, 11, 848; N. L. Allinger, F. Li, L. Yan, J. C. Tai, *J. Comput. Chem.* **1990**, 11, 868; J. -H. Lii, N. L. Allinger, *J. Phys. Org. Chem.* **1994**, 7, 591; J. -H. Lii, N. L. Allinger, *J. Comput. Chem.* **1998**, 19, 1001.
- ²⁵⁹ J. W. A. van den Berg, Thesis, Leiden **1971**; A. Polderman, Thesis, Leiden **1973**.
- ²⁶⁰ T. Das, D. Bratko, L. B. Bhuiyan, C. W. Outhwaite, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 410.
- ²⁶¹ H. J. Limbach, Dissertation, Stuttgart **2001**.
- ²⁶² M. Castelnovo, P. Sens, J. -F. Joanny, *Eur. Phys. J. E.* **2000**, 1, 115; M. Ullner, B. Jönsson, B. Soderberg, C. Peterson, *J. Chem. Phys.* **1996**, 104(8), 3048; G. Berghold, P. van der Schott, C. Seidel, *J. Chem. Phys.* **1997**, 107(19), 8083.
- ²⁶³ G. S. Manning, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 443.
- ²⁶⁴ E. A. Lewis, T. J. Barkley, R. R. Reams, L. D. Hansen, T. S. Pierre, *Macromolecules* **1984**, 17, 2874.
- ²⁶⁵ A. Katchalsky, I. Michaeli, *J. Polym. Sci.* **1955**, 15, 69.
- ²⁶⁶ M. Nagasawa, I. Kagawa, *J. Polym. Sci.* **1957**, 25, 61.
- ²⁶⁷ H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ¹³C-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1984**

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

M. Ballauff, J. Blaul, G. Brodowski, B. Guilleaume, P. Hickl, I. U. Rau, M. Rehahn, S. Traser, M. Wittemann, P. Wittmeyer, "Synthesis and properties in solution of rodlike polyelectrolytes", *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **2004**, 211, 1-24.

J. Bohrisch, C. D. Eisenbach, W. Jaeger, H. Mori, A. H. E. Müller, M. Rehahn, C. Schaller, S. Traser, P. Wittmeyer, "New Polyelectrolyte Architectures", *Adv. Polym. Sci.* **2004**, 165, 1-41.

S. Traser, P. Wittmeyer, M. Rehahn, "Syntheses and solution properties of water-soluble poly(*p*-phenylene)s bearing oligo(ethylene oxide) and trialkylamino side groups", *e-Polymers* **2002**, 32, 1-39.

LEBENS LAUF

STEFFEN TRASER

PERSÖNLICHE DATEN

Familienstand:	verheiratet, ein Kind
Geboren:	12. Dezember 1972 in Darmstadt
Staatsangehörigkeit:	deutsch

AUSBILDUNG

April 1980 – Juli 1984	Primarschule (Rosenegg- und Schreiberschule, Kreuzlingen (Schweiz))
August 1984 – Juni 1986	Förderstufe (Thomas-Mann-Schule, Darmstadt-Arheilgen)
August 1986 – Juni 1993	Gymnasiale Oberstufe (Justus-Liebig-Schule, Darmstadt)
August 1993 – Oktober 1994	Abschluss: Allgemeine Hochschulreife Zivildienst als Pfleger im Krankenhaus (Elisabethenstift, Darmstadt)
Oktober 1994 – August 2000	Studium zum Diplom-Ingenieur der Chemie an der Technischen Universität Darmstadt
September 1996	Vordiplom
Oktober 1999	Diplomprüfungen
Februar 2000 – August 2000	Diplomarbeit in Makromolekularer Chemie bei Prof. Dr. M. Rehahn Thema: „Entwicklung einer neuen Synthesestrategie zu ketten- steifen Polyelektrolyten auf der Basis des Poly(<i>p</i> -phenylen)s“

PROMOTION

seit September 2000	Anfertigung der Dissertation in Makromolekularer Chemie bei Prof. Dr. M. Rehahn Thema: „Gegenionenaktivität in neuartigen stäbchenförmigen und flexiblen, verzweigten Polyelektrolyten variabler Ladungs- dichte “
---------------------	--

AUSLANDSPRAKTIKUM

August 1997 – September 1997	Praktikum bei Ciba Speciality Chemicals in Tarrytown, New York (USA)
------------------------------	---

Steffen Traser
Aumühlenweg 12
64291 Darmstadt

16.5.2005

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe. Weiterhin erkläre ich, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.